



# Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM

Christopher Kartout

## ► To cite this version:

Christopher Kartout. Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. <NNT : 2016PA066027>. <tel-01359258>

**HAL Id: tel-01359258**

**<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01359258>**

Submitted on 2 Sep 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie**

*Spécialité*

**Physique-chimie des matériaux**

(ED 397)

# **Vieillissement thermo-oxydant et rupture d'un EPDM**

Présentée et soutenue par

**M. KARTOUT Christopher**

le 18.03.16

Pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Pierre et Marie Curie

Devant le jury composé de :

M. Bruno Fayolle	Professeur (ENSAM Paris)	Rapporteur
M. Laurent Chazeau	Professeur (INSA Lyon)	Rapporteur
Mme Laurence Rozes	Professeur (UPMC)	Examinatrice
M. Pierre-Yves Le Gac	Chercheur (IFREMER)	Examineur
M. Costantino Creton	Directeur de recherche (CNRS)	Directeur de thèse
Mme Antonella Cristiano-Tassi	Chercheur (EDF R&D)	Encadrante
M. Gregory Marque	Chercheur (EDF R&D)	Encadrant

---

## REMERCIEMENTS

---

A Antonella Cristiano-Tassi, à Grégory Marque et à Costantino Creton, par qui cette thèse a pu être et pour qui cette thèse a été et sera, j'adresse mes plus sincères remerciements pour m'avoir accordé de leur temps, le bien le plus précieux qui soit qui passe et ne revient pas, pour la belle patience dont ils ont fait preuve envers mon caractère, ainsi que leur tact et leur bienveillance face à l'entêtement de ma jeunesse. Le meilleur de cette thèse leur est dû, et les erreurs de cette thèse me reviennent.

Je remercie Laurent Chazeau et Bruno Fayolle de m'avoir accordé la faveur d'être les rapporteurs de ma thèse, et je m'excuse auprès d'eux de la lourdeur de ma rédaction, que je me suis efforcé d'alléger pour leur épargner une indigestion de phrases surchargées d'informations, tout en essayant d'éviter toutes ambiguïtés.

Je remercie également Laurence Rozes et Pierre-Yves Le Gac d'avoir accepté d'être examinateur lors de ma soutenance de thèse, au cours de laquelle je m'efforcerai de présenter mon sujet de la meilleure des manières, afin de rendre le suivi de ma présentation le plus agréable possible.

Je remercie Patricia Vigne, grâce à qui la réalisation de mes essais a pu s'effectuer dans de bonnes conditions, par son aide, ses conseils et son organisation du laboratoire, mais aussi ses encouragements, et le partage de son expérience.

Je remercie Hervé Berthier et Eric Dujardin pour leur aide, leurs conseils et les discussions que nous avons pu partager.

Je remercie Ludovic Olanier pour la réalisation de mors et de pièces qui m'ont été indispensables à mes essais de fissuration.

Je remercie Romain Maurin pour son enthousiasme à partager son travail, ses conseils, ses expériences et ses passions.

Je remercie Mouna Ben Hassine pour ses précieux conseils et sa bonne humeur constante.

Je remercie Carine Mansour pour sa gestion efficace, énergique et souriante du groupe T28, ainsi que pour sa compréhension bienveillante à mon égard.

Je remercie Maryline Ozanne et Agnès Dames pour leur disponibilité et leur gestion efficace de mes demandes administratives.

Je remercie Carole Monchy-Leroy et Nicolas Prompt de m'avoir accordé leur confiance, et offert l'opportunité de réaliser cette thèse.

Je remercie Cédric Lorthioir pour sa contribution et la qualité de ses explications lors des réunions d'avancement de thèse, et dont j'admire l'humilité sincère qui est la marque des personnes de sciences et des Hommes de connaissances.

Je remercie Pierre Pubellier pour les discussions passionnantes qu'il m'a offertes, alimentées par son enthousiasme peu commun et communicatif, et dont l'intelligence couplée à des valeurs admirables feront de lui, j'en suis persuadé, un brillant chercheur et un homme sage. Puisse nos prochains échanges nous rapprocher de la connaissance véridique.

Je remercie tous les stagiaires et doctorants d'EDF R&D et de l'ESPCI qui m'ont offert à maintes reprises l'occasion de sortir de l'abîme de silence dans laquelle le travail me fait chuter, au-delà parfois du socialement acceptable. Salut !

Pardon et merci à cette douce pierre d'achoppement, dont le bref contact sur mon parcours désaxé m'a fait revenir sur le chemin du convenable, retraçant avec fermeté et *Vitalité* la voie de la droiture dans mon cœur.

---

## RESUME

---

Les matériaux isolants des câbles électriques des centrales nucléaires sont constitués d'élastomères ayant de bonnes capacités de résistance au vieillissement, comme les copolymères d'éthylène et de propylène (EPR, EPDM, ...), car leurs conditions d'utilisation les soumettent à de faibles radiations et à des températures pouvant atteindre 50°C dans le bâtiment réacteur. L'objectif de la présente thèse est de contribuer à affiner la compréhension du vieillissement des isolants des câbles, en étudiant l'évolution de la structure et du comportement de matériaux modèles.

Ces matériaux sont composés d'un EPDM amorphe, réticulé au peroxyde, comprenant différent taux de charges micrométriques, constituées de trihydrate d'aluminium (ATH), utilisées pour leurs propriétés anti-feu. Aucun anti oxydant supplémentaire n'a été ajouté. L'approche utilisée dans cette étude consiste à réaliser des vieillissements thermiques accélérés dans une étuve ventilée à 130°C durant 20h, 30h et 40h, puis à caractériser l'évolution de la structure des matériaux, leur résistance à la traction et à la fissuration. La caractérisation expérimentale indique que l'oxydation, induit par le vieillissement, provoque un phénomène de rupture de chaînes prédominant, potentiellement hétérogène, dont résulte la formation d'une quantité considérable de fraction soluble. La diminution de la densité de chaînes actives associée à l'accroissement de la partie soluble du matériau, constituée de chaînes libres devenant de plus en plus courtes durant le vieillissement, entraîne une perte des propriétés mécaniques et de la résistance à la fissuration.

---

# SOMMAIRE

---

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>8</b>
<b>CHAPITRE I – Bibliographie .....</b>	<b>10</b>
Partie A – Définition et principales propriétés des élastomères.....	10
Partie B -Vieillissement thermique des copolymères éthylène-propylène.....	31
Partie C -Propagation de fissure dans les élastomères.....	50
<b>CHAPITRE II Matériaux modèles, techniques expérimentales et caractérisation initiale.....</b>	<b>73</b>
1. Matériaux modèles.....	73
1.1 Matrice EPDM.....	73
1.2 Charges.....	73
1.3 Mélanges.....	75
1.4 Fabrication.....	76
2. Techniques expérimentales.....	76
2.1 Essai de traction monotone uniaxial.....	76
2.2 Essai de traction cyclique uniaxial.....	79
2.3 Analyse dynamique mécanique (DMA).....	80
2.4 Essai de fissuration.....	82
2.5 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	85
2.6 Spectroscopie infrarouge.....	87
2.7 Analyse thermogravimétrique.....	88
2.8 Mesure de densité.....	88
2.9 Mesure de gonflement.....	89
2.10 Chromatographie d'exclusion stérique.....	92
3. Vieillissement thermique.....	93
3.1 Choix de la température de vieillissement.....	93
3.2 Protocole de vieillissement.....	95
4. Caractérisation initiale.....	95
4.1 Essais de traction monotone.....	96
4.2 Essais de traction cyclique.....	101
4.3 DMA.....	105
4.4 Essais de fissuration.....	110
4.5 DSC.....	111
4.6 Mesure de densité.....	112
4.7 Mesure de gonflement.....	112
4.8 Analyse thermogravimétrique.....	114
4.9 Chromatographie d'exclusion stérique.....	115
5. Conclusions.....	115
6. Références.....	116
<b>CHAPITRE III – Thermo-oxydation au cours du vieillissement.....</b>	<b>118</b>
1. Introduction.....	118
2. Produits et marqueurs de l'oxydation.....	118
3. Conséquence de l'oxydation à l'échelle du monomère.....	124

4. Effet de la quantité de charges sur l'oxydation.....	126
5. Effet du traitement de surface des charges sur l'oxydation.....	126
6. Conclusions.....	127
7. Références.....	128
<b>CHAPITRE IV – Evolution de la structure macromoléculaire au cours du vieillissement.....</b>	<b>129</b>
1. Introduction.....	129
2. Identification des mécanismes de vieillissement.....	129
2.1 Mesures de gonflement.....	129
2.2 Modules de traction.....	130
2.3 Conclusions.....	132
3. Caractérisation de la scission de chaînes : Mélange 100 ATH.....	132
3.1 Mesures de gonflement.....	132
3.2 Module de raideur.....	136
3.3 Comparaisons des résultats de gonflement avec le module de traction.....	137
3.4 Conclusion sur la caractérisation du mélange 100 ATH.....	142
4. Composition de la fraction soluble et propriétés du réseau : Mélange 100 ATH.....	143
4.1 Composition de la fraction soluble.....	143
4.2 Température de transition vitreuse.....	146
4.3 Densité.....	149
4.4 Température de dégradation.....	150
4.5 Conclusion sur la composition de la fraction soluble et les propriétés du réseau du mélange 100 ATH.....	150
5. Effet de la quantité de charges et du traitement de surface.....	151
5.1 Densité de réticulation.....	151
5.2 Fraction soluble.....	152
5.3 Module de traction.....	152
5.4 Conclusion sur l'effet de la quantité de charges.....	153
5.5 Conclusion sur l'effet du traitement de surface.....	153
6. Conclusion.....	153
7. Références.....	154
<b>CHAPITRE V – Evolution du comportement mécanique au cours du vieillissement.....</b>	<b>156</b>
1. Résistance à la traction des cinq mélanges de l'étude.....	156
2. Résistance à la traction et à la fissuration : Mélange 100 ATH.....	158
2.1 Traction monotone.....	158
2.2 Traction cyclique.....	162
2.3 Conclusion sur la résistance à la traction du mélange 100 ATH.....	166
2.4 Résistance à la fissuration du mélange 100 ATH.....	166
2.5 Conclusion.....	170
3. Contribution du réseau et influence de la fraction soluble : Mélange 100 ATH.....	171
3.1 Résistance à la traction du mélange 100 ATH.....	171
3.2 Modélisation du module de traction du mélange 100 ATH.....	172
3.3 Résistance à la traction du mélange non chargé (EPDM).....	175
3.4 Modélisation du module de traction du mélange non chargé.....	177
3.5 Conclusion sur la contribution du réseau et influence de la fraction soluble sur la résistance à la traction.....	179
3.6 Résistance à la fissuration du mélange non chargé (EPDM).....	180

4. Conclusion sur le comportement mécanique : Mélange 100 ATH.....	181
5. Effet de la quantité de charges et du traitement de surface sur la résistance à la traction.....	181
5.1 Déformation à la rupture.....	182
5.2 Contraintes à la rupture.....	182
5.3 Energie de rupture.....	182
5.4 Conclusion sur l'effet de la quantité de charges.....	183
5.5 Conclusion sur l'effet du traitement de surface.....	184
6. Références.....	184
<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>186</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>188</b>
1. Annexe du chapitre II – Répétabilité des essais.....	191
2. Annexe du chapitre III.....	192
2.1 Contrôle de l'uniformité de l'oxydation.....	192
2.2 Répétabilité des essais.....	195
3. Annexe du chapitre IV – Répétabilité des essais.....	196
4. Annexe du chapitre V.....	197
4.1 Effet de la température de vieillissement sur la résistance à la traction du mélange 100 ATH .....	197
4.2 Répétabilité des essais.....	199



---

# INTRODUCTION

---

## 1 Contexte de l'étude

---

Les matériaux isolants des câbles électriques des centrales nucléaires sont constitués d'élastomères ayant de bonnes capacités de résistance au vieillissement, comme les copolymères d'éthylène et de propylène (EPR, EPDM, ...), car leurs conditions d'utilisation les soumettent à de faibles radiations et à des températures pouvant atteindre 50°C dans le bâtiment réacteur, accélérant leur vieillissement et diminuant leur durée d'utilisation.

Le critère de fin de vie des câbles, communément utilisé par les câbliers, est basé sur la déformation à la rupture en traction des matériaux isolants. Sa détermination est contraignante car longue et coûteuse à réaliser puisqu'elle nécessite d'effectuer des prélèvements de câbles en centrale, pour ensuite les soumettre à des essais de traction en laboratoire.

Pour répondre à cette problématique, plusieurs études ont été menées sur la compréhension du vieillissement des isolants des câbles électriques [1, 2, 3, 4, 5, 6], dans le cadre de projets de recherche d'EDF R&D ayant deux objectifs complémentaires :

- Développer une méthodologie basée sur un contrôle non destructif, permettant de caractériser l'état de dégradation des câbles présents en centrale, sans effectuer de prélèvement d'échantillons nécessitant de lourdes interventions.
- Développer un outil numérique pouvant prédire la durée de vie d'un polymère, à partir de sa formulation et de son état de dégradation, afin de limiter le nombre de vieillissements accélérés sur chaque formulation des polymères utilisés en centrale.

### Références

1. Khelidj N., *Vieillissement d'isolants de cables en polyéthylène en ambiance nucléaire*, Thèse 2006
2. Planes E., *Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation*, Thèse, 2008
3. Shabani A., *Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et charges d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés*, Thèse, 2013
4. Ben Hassine M., *Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid*, Thèse, 2013
5. De Almeida A., *Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH*, Thèse, 2014
6. Bannouf W., *Analyse et modélisation de la perte physique et de la consommation chimique d'un mélange phénol/HALS au cours du vieillissement radiochimique d'une matrice EPDM*, Thèse, 2014

## 2 Sujet de la thèse

---

Dans la continuité des travaux antérieurs cherchant à affiner la compréhension du vieillissement des isolants de câbles, il a été étudié dans cette thèse l'évolution de la structure de matériaux modèles au cours de leur vieillissement, ainsi que leur résistance à la traction et à la fissuration. L'objectif étant de pouvoir lier les propriétés caractérisant leur état de vieillissement avec leur comportement à la rupture, afin de contribuer au développement de méthodes prédictives de la durée de vie des isolants.

Les matériaux modèles de cette étude sont composés d'un EPDM amorphe, réticulé au peroxyde, comprenant différent taux de charges micrométriques (0, 25 et 50% massique i.e. 0, 11 et 27%

volumique), constituées de trihydrate d'aluminium (ATH), utilisées pour leurs propriétés anti-feu. Aucun anti oxydant supplémentaire n'a été ajouté.

L'approche utilisée dans cette étude consiste à réaliser des vieillissements thermiques accélérés dans une étuve ventilée à 130°C durant 20h, 30h et 40h, puis à caractériser l'évolution de la structure des matériaux, ainsi que leur résistance à la traction et à la fissuration.

Le contenu de cette thèse a été organisé de la manière suivante :

- Le premier chapitre rassemble les recherches bibliographiques portant sur les matériaux élastomères, sur le vieillissement thermique des EPDM, et sur la fissuration des élastomères ne cristallisant pas sous contraintes
- Le second chapitre présente les matériaux modèles de l'étude, les techniques expérimentales employées, ainsi que les protocoles d'essais et le traitement des résultats, et la caractérisation des mélanges de l'étude à l'état initial
- Le troisième chapitre étudie le caractère oxydatif du vieillissement thermique, ainsi que ces conséquences à l'échelle du monomère
- Le quatrième chapitre traite de l'évolution de la structure macromoléculaire au cours du vieillissement
- Le cinquième chapitre porte sur l'évolution du comportement mécanique des mélanges au cours du vieillissement

---

# CHAPITRE I – Bibliographie

## Partie A – Définition et principales propriétés des élastomères

---

### 1. Définition des élastomères

---

Les élastomères sont des matériaux polymères synthétiques, tels que les copolymères statistiques de styrène et butadiène SBR, d'éthylène propylène et diène EPDM, ou d'origine naturelle telle que le caoutchouc naturel tiré de l'hévéa. Ils sont utilisés principalement comme constituant des pneumatiques, ou bien comme isolants ou jointures, pour leurs grandes capacités de déformation à la température ambiante.

Les élastomères sont composées de la répétition d'atomes, principalement de carbone et d'hydrogène, se distinguant par leur agencement, et formant un motif unitaire appelé monomère (Figure 1).

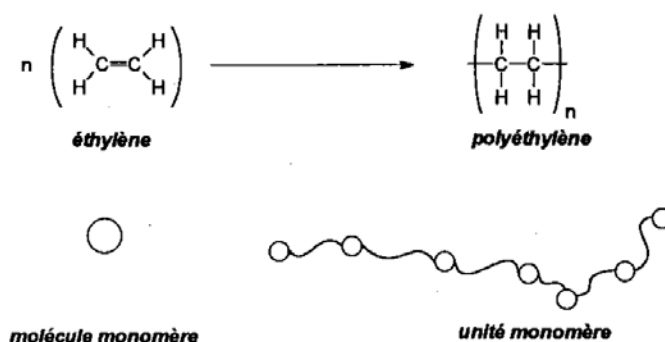


Figure 1 – Illustration de la notion de monomère [1]

A l'échelle du nanomètre, les élastomères sont constitués de chaînes entrelacées entre elles, formant un réseau enchevêtré (Figure 2).

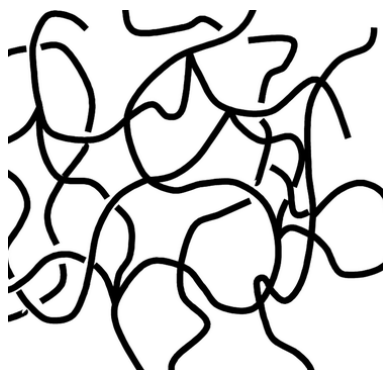


Figure 2 – Réseau de chaînes enchevêtrées

De par leurs dispositions et leurs agencements, les chaînes du réseau peuvent former deux types de phases, pouvant coexistant dans le même élastomère :

- Les phases amorphes, qui sont constituées d'un réseau de chaînes désordonnées (Figure 2)

- Les phases cristallines, où les chaînes sont ordonnées de manière régulières, appelées cristallites (Figure 3)

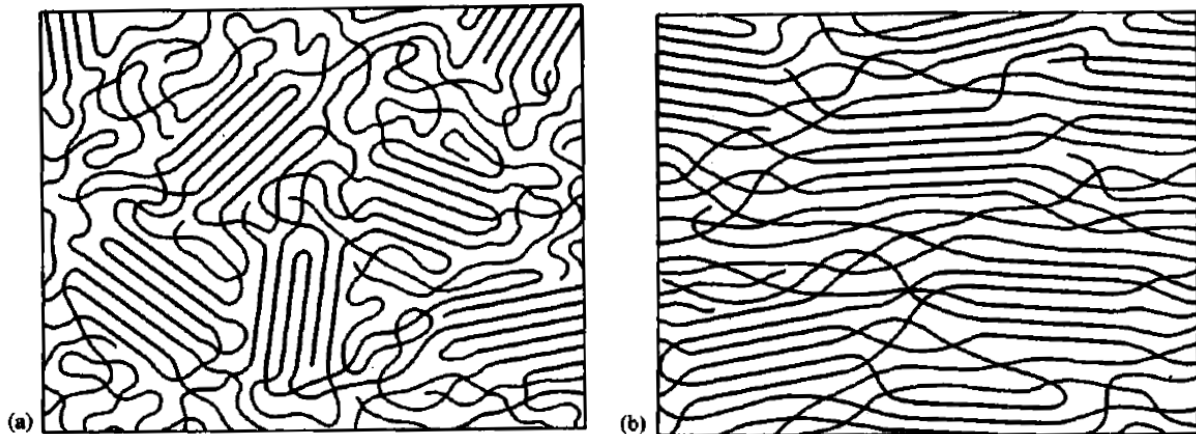


Figure 3 – Représentation d'un réseau semi-cristallin – a : au repos – b : étiré [2]

Ces zones de cristallisation perdent leur agencement régulier et deviennent amorphes à partir d'une certaine température, spécifique à chaque élastomère, nommée la température de fusion.

A l'inverse, des cristallites peuvent se former dans un réseau amorphe au-dessous d'une certaine température, ou lors d'une sollicitation mécanique au cours de laquelle une partie des chaînes, à l'état amorphe, s'oriente dans la direction de sollicitation, conférant au matériau une évolution de ses propriétés mécaniques au cours de sa déformation. Ce dernier phénomène, appelé cristallisation sous contrainte, est spécifique à certains élastomères, comme le caoutchouc naturel.

Dans ce réseau enchevêtré aucun point d'attache ne permet de maintenir de façon permanente l'entrelacement des chaînes entre elles, rendant les propriétés mécaniques du réseau sous cette forme instables dans le temps : l'application d'une sollicitation mécanique entraîne un désenchevêtrement progressif des chaînes conduisant à un écoulement, à la manière d'un fluide. Pour obtenir cette capacité de déformation élevée et réversible qui caractérise les élastomères, des liaisons chimiques fortes sont créées entre les chaînes, par la réaction avec un additif lors d'un traitement thermique ou radiatif, appelée réticulation, ou vulcanisation dans le domaine des pneumatiques (Figure 4).

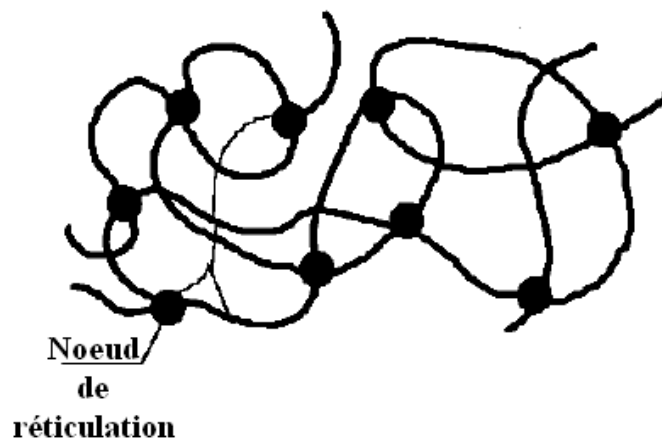


Figure 4 – Réseau de chaînes réticulé [1]

## 2. Elastomères réticulés

---

### 2.1 Principe de la réticulation

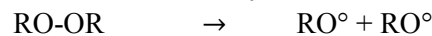
Le processus de réticulation consiste à retirer à l'élastomère, sous l'effet de la température ou de radiation, ses atomes d'hydrogènes les plus susceptibles d'être arrachés (i.e. ceux dont l'énergie de dissociation est la plus faible, appelés hydrogène labiles) afin qu'une liaison covalente puisse se former entre les atomes ayant perdu leur hydrogène. Cette réaction est permise par l'ajout d'un agent de réticulation, ou réticulant, dont l'une des spécificités est de posséder des liaisons à faible énergie de dissociation pouvant former des radicaux, i.e. des produits fortement réactifs.

Les réticulants les plus utilisés sont le soufre et le peroxyde, qui produisent une réticulation qui leur est spécifique de par leur composition différente.

### 2.2 Réticulation au peroxyde

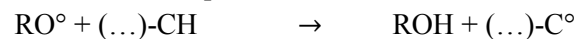
Le déroulement simplifié de la réticulation thermique d'un élastomère au peroxyde se compose des étapes suivantes :

- Dissociation des liaisons O-O du peroxyde sous l'effet de la température de réticulation (en moyenne 170°C), formant des radicaux alkoxy :



Équation 1-1

- Réaction des radicaux alkoxy avec les atomes d'hydrogène labiles de l'élastomère, qui engendre des macroradicaux et des produits stables :



Équation 1-2

- Combinaison de deux macroradicaux formant un pont interchaîne, qui correspond à la réticulation de deux chaînes reliées l'une à l'autre par un nœud de réticulation :

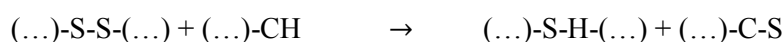


Équation 1-3

### 2.3 Réticulation au soufre

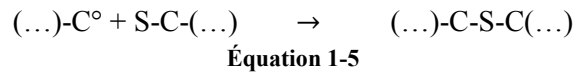
Le déroulement simplifié de la réticulation thermique d'un élastomère au soufre se compose des étapes suivantes :

- Substitution, activée thermiquement, des hydrogènes labiles de l'élastomère par des atomes de soufre :

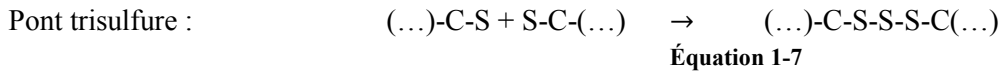
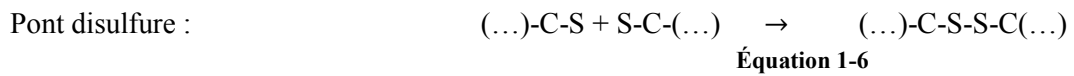


Équation 1-4

- La réticulation des chaînes de l'élastomère entre elles s'effectue par la formation de ponts monosulfure, i.e. liaison constituée d'un seul atome de soufre :



- Ou, majoritairement, par la formation de ponts polysulfures, i.e. contenant plusieurs atomes de soufre :



## 2.4 Choix du réticulant

Le choix du réticulant se fait en premier lieu en considérant la compatibilité avec l'élastomère considéré. Par exemple, la réticulation au soufre est limitée aux élastomères insaturés [3], alors que le peroxyde n'est pas utilisable, de manière efficace du moins, avec les caoutchoucs butyles car il engendre des ruptures de chaînes durant le processus de réticulation [5, 6, 7].

Dans le cas d'un élastomère compatible avec ces deux réticulants, les différences de propriétés apportées par chacun sont à considérer. Le fait que les liaisons S-S et C-S soient plus sensibles à l'oxydation que les liaisons C-C, de par leur énergie de dissociation plus faible, conduit à ce qu'un élastomère réticulé au peroxyde soit généralement plus résistant au vieillissement thermique. Cependant, cette moindre résistance des liaisons chimiques issues de la réticulation au soufre apporte des propriétés mécaniques supérieures : la déformation à la rupture, la capacité de fluage et de relaxation sont supérieures à celles d'un élastomère réticulé au peroxyde [4]. Ainsi, dans le cas d'applications nécessitant un élastomère subissant des contraintes mécaniques fortes, tel que les pneus, certaines jointures (voitures, sous-marins, etc), la réticulation au soufre est privilégiée. Alors que lorsqu'une certaine résistance à l'oxydation est requise, comme c'est le cas dans le domaine des isolants, la réticulation au peroxyde est utilisée.

D'autres facteurs, quelque fois secondaires, peuvent également être pris en considération dans le choix du réticulant : Le soufre est bien moins coûteux que le peroxyde. Cependant sa mise en œuvre nécessite l'ajout d'accélérateurs et d'activateur de réticulation afin de réduire la durée de la réaction. À l'inverse le peroxyde, grâce à sa réactivité plus élevée, nécessite des faibles durées de réticulation, permettant ainsi de diminuer le temps au cours duquel l'élastomère est soumis à une température élevée, et donc réduire le risque d'un vieillissement prématuré.

De plus la réticulation au peroxyde serait plus homogène que celle obtenue avec du soufre [12] : la Figure 5 illustre de façon schématique la différence de répartition des nœuds de réticulation qu'il peut y avoir entre un élastomère réticulé au peroxyde (Figure 5 - a) et au soufre (Figure 5 – b).

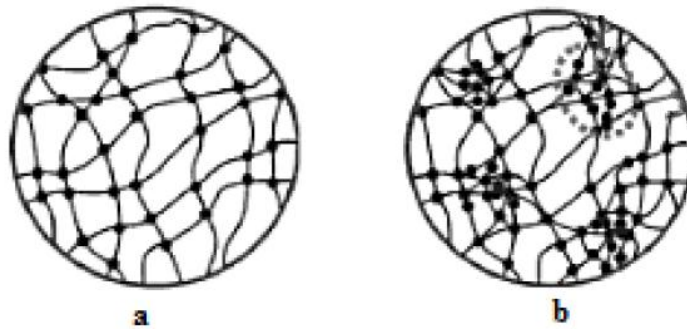


Figure 5 – Réseau de chaînes – a : réticulé au peroxyde – b : réticulé au soufre [12]

Les élastomères non réticulés pouvant être considérés, d'un point de vue mécanique, comme des liquides extrêmement visqueux, la réticulation et le choix du réticulant sont fondamentaux pour les propriétés des élastomères. Bien que leur comportement mécanique soit principalement dû à leur composition, à savoir qu'un caoutchouc naturel (NR) n'aura pas le même comportement qu'un SBR, le résultat de la réticulation conditionne la réponse du matériau à l'application d'un effort ou d'une déformation.

## 2.5 Comportement mécanique des élastomères réticulés

### 2.5.1 Hyper-visco-élastique

A température ambiante, les élastomères sont, par définition, des matériaux au comportement élastique, i.e. dont la déformation est réversible. Ils sont qualifiés d'hyperélastiques car ils peuvent supporter de très grandes déformations avant leur rupture, pouvant atteindre 600% à 1000%, et peuvent être considérés comme incompressibles [3].

L'allure des courbes de traction monotone des élastomères montre que cette hyper-élasticité est non linéaire (Figure 6).

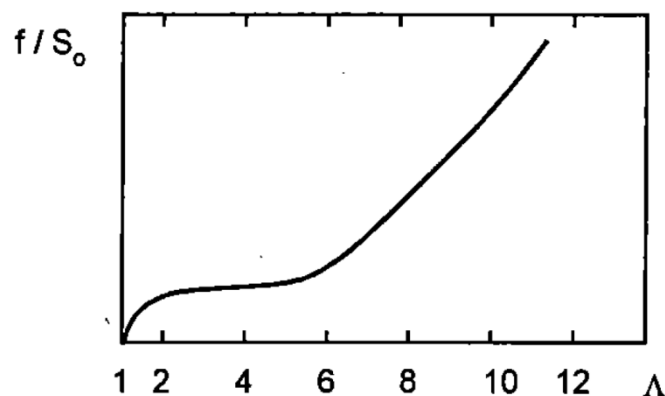


Figure 6 – Courbe de traction type d'un élastomère [1]

Plusieurs phases peuvent être distinguées dans ces courbes de traction :

- Une partie limitée aux faibles déformations, considérée comme linéaire, dans laquelle est déterminé le module de traction, égal à la pente de la tangente à l'origine, qui est représentatif

de la raideur du matériau. Sa faible valeur, comprise généralement entre 0.1MPa et 10MPa, est généralement inversement corrélée à capacité d'élongation.

A ces faibles niveaux de déformation, la réponse mécanique est liée au déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres.

- Une partie intermédiaire, où la réponse mécanique provient principalement de l'alignement des chaînes dans la direction de la sollicitation lors de l'étirement du réseau.
- Une partie finale se situant à des niveaux de déformation élevés, jusqu'à la rupture de l'éprouvette, où un durcissement se produit. Ce phénomène est attribué au fait que les chaînes atteignent leur limite d'extensibilité. De plus dans le cas de certains élastomères, tel que le NR, ces déformations élevées induisent une cristallisation du réseau, qui accroît le durcissement et augmente encore les contraintes.

Cette description qualitative du comportement mécanique ne dépend que peu de la température. Cependant les valeurs de contrainte mesurée à même déformation sont sensibles à la température, car les élastomères sont viscoélastiques : leur réponse à une sollicitation mécanique dépend fortement de la température et de la vitesse de sollicitation. La Figure 7 illustre ce comportement, en représentant la diminution du module lorsque la température augmente.

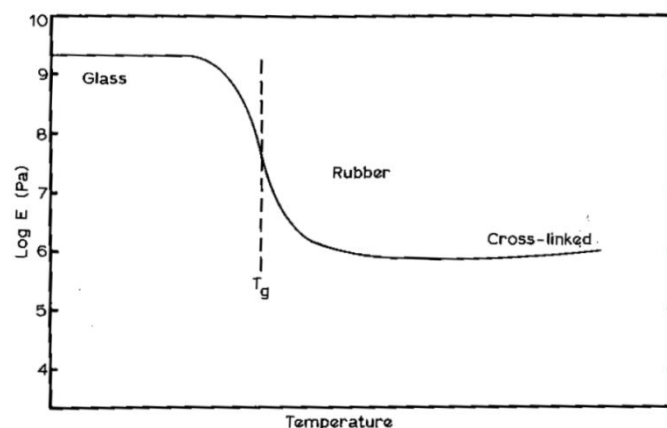


Figure 7 – Evolution typique du logarithme du module de raideur en fonction de la température d'un élastomère [15]

Ces variations des propriétés des élastomères en fonction de la température peuvent être décrites de la manière suivante :

- A basse température (inférieure à la température de transition vitreuse) la mobilité très réduite des chaînes du réseau est limitée à des mouvements locaux de faibles amplitudes. Cela conduit à une rigidité très importante, dont le module traction élevé témoigne, et à une faible capacité de déformation. Ce comportement fragile de l'élastomère, est dit vitreux.
- A partir d'une certaine température, nommée la température de transition vitreuse  $T_g$ , s'amorce une augmentation de la mobilité du réseau, qui se traduit par une diminution de la raideur et une augmentation de la capacité de déformation du matériau. La valeur de la  $T_g$  dépend donc de la mobilité des chaînes et par conséquent de la densité de réticulation, du niveau d'enchevêtrement, de la polarité et de l'encombrement stérique.

Cette transition s'achève par une stabilisation des propriétés, appelée plateau caoutchoutique, où l'élastomère est souple et les segments de chaînes mobiles. Le module atteint une valeur d'équilibre qui est liée à l'enchevêtrement des chaînes et à la densité de nœuds de réticulation. C'est dans ce domaine de température que les élastomères sont utilisés et présentent le



comportement hyper-viscoélastique décrit précédemment, appelé comportement caoutchoutique.

La Figure 8 représente les courbes de traction d'un PMMA sollicité à différentes températures, illustrant la fragilisation du comportement avec la diminution de la température, se manifestant par une diminution de l'allongement à la rupture et une augmentation de la raideur.

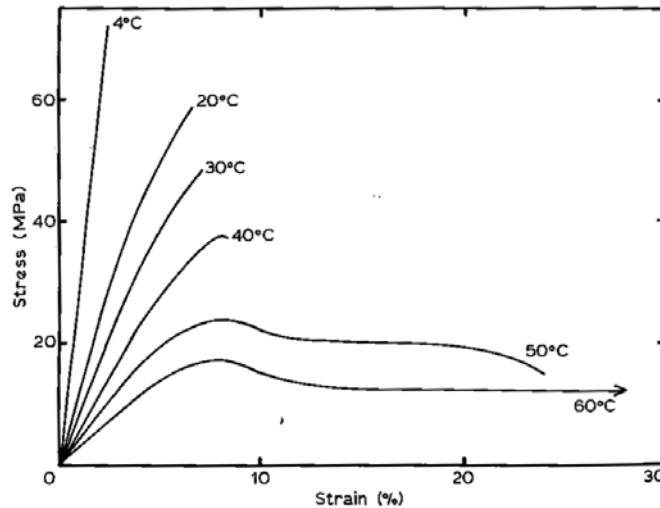


Figure 8 – Courbe de traction d'un PMMA sollicité à différentes température [16]

La viscoélasticité des élastomères est également observable au travers de la réversibilité des déformations qui n'est pas immédiate : après avoir été allongé, l'élastomère une fois au repos conserve une déformation rémanente pendant un temps limité, au cours duquel le réseau réticulé retrouve progressivement une configuration équivalente à celle qu'il avait avant d'être étiré.

## 2.5.2 Influence de la densité de réticulation sur le comportement mécanique

La réaction de réticulation décrite précédemment conditionne le comportement mécanique de l'élastomère. La réticulation entraîne la formation d'un réseau de chaînes dites actives, i.e. dont chacune des deux extrémités est reliée à une autre chaîne par un nœud de réticulation. La concentration de chaînes actives, ou la densité de nœuds de réticulation, conditionne la réponse du réseau à une sollicitation.

### 2.5.2.1 Cas d'un réseau parfait

En supposant que le réseau de chaînes considéré soit parfait et uniforme (Figure 9), la théorie de l'élasticité caoutchoutique basée sur la physique statistique de la conformation des chaînes [13] admet une modélisation de la réponse mécanique affine à celle des chaînes. En déformation uniaxiale la contrainte de traction en fonction de la déformation macroscopique, est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{RT\rho}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2})$$

Équation 1-8

Avec  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température,  $\rho$  la masse volumique,  $M_c$  la masse molaire entre nœuds de réticulation, et  $\lambda$  la déformation macroscopique.



Figure 9 – Représentation d'un réseau parfait [17]

En faisant l'hypothèse que la sollicitation reste dans le cadre des petites perturbations (ce qui est le cas lors du calcul du module de cisaillement), l'expression de la déformation macroscopique  $\lambda$  devient alors :

$$\lambda = 1 + \varepsilon$$

Équation 1-9

Avec  $\varepsilon$  la déformation respectant l'hypothèse des petites perturbations

L'expression de la contrainte de traction devient alors :

$$\sigma = \frac{3RT\rho}{M_c} \varepsilon$$

Équation 1-10

Le module de traction peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{3RT\rho}{M_c}$$

Équation 1-11

De plus la masse molaire entre nœuds de réticulation peut être exprimée en fonction du nombre de chaînes par unité de volume :

$$M_c = \frac{\rho}{\nu}$$

Équation 1-12

Le module de traction devient alors :

$$E = 3\nu RT$$

Équation 1-13

Ainsi donc, une augmentation de la concentration de chaînes actives entraîne une augmentation de la raideur aux grandes et aux petites déformations.

En outre, il a été montré par [3] que la dureté, qui est la résistance de la surface du matériau à l'application d'une pression, augmente avec le module, comme l'illustre la Figure 10 (graphique de gauche). Par conséquent l'augmentation du module avec la densité de réticulation implique donc également que la dureté augmente avec la densité de réticulation [18].

De plus, des modèles basés sur l'élasticité caoutchoutique ([19], [20]) prédisent une déformation à la rupture inversement proportionnelle à la densité de réticulation. Les résultats de ces modélisations ont été confirmés expérimentalement : il a été montré que l'augmentation de la densité de réticulation limite l'extension des chaînes du réseau [21, 22] et conduit à une diminution de la déformation à la rupture [22, 24, 54, 55, 56].

En outre il a été montré par [15] que la dissipation d'énergie lors d'une déformation cyclique augmente avec la déformation, comme l'illustre la Figure 10 (graphique de droite). Ce qui mène à considérer que la diminution de la déformation à rupture avec la densité de réticulation, suggère aussi que le comportement dissipatif diminue avec la densité de réticulation [18]. Cela s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration de chaînes actives entraîne une moindre mobilité du réseau, qui provoque une diminution des frottements visqueux entre les chaînes à l'origine du caractère dissipatif.

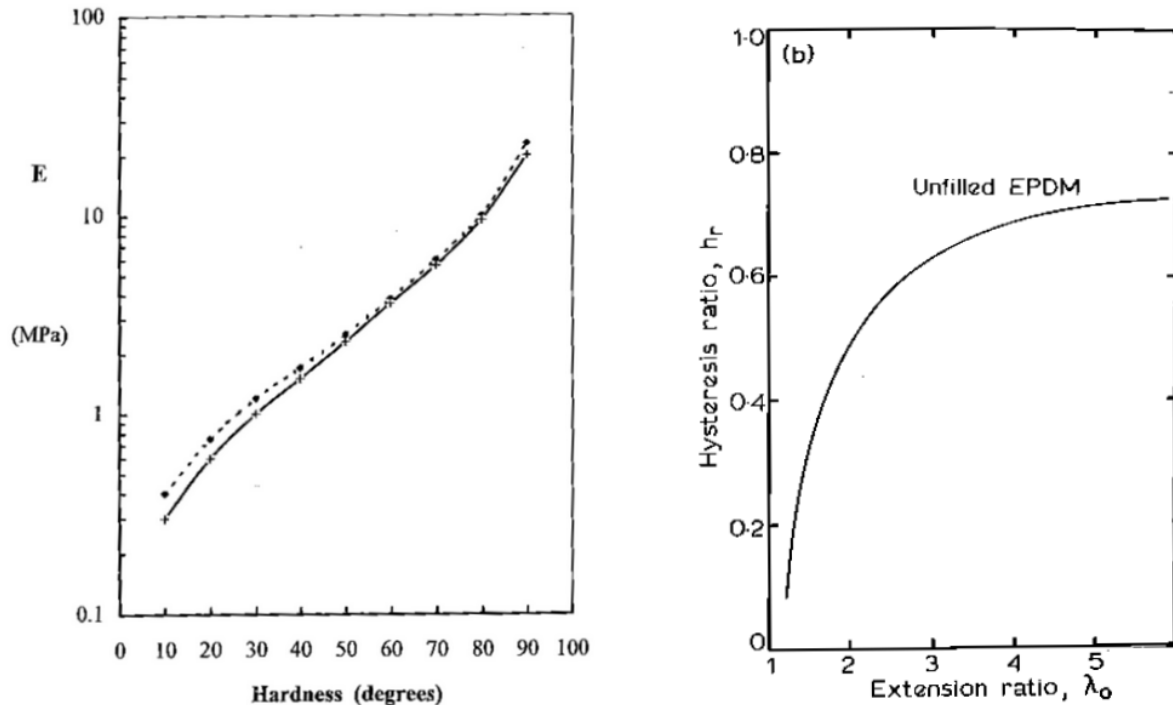


Figure 10 – A gauche : Evolution du module en fonction de la dureté (ligne discontinue : dureté Shore A, ligne continue : dureté internationale) [3] – A droite : Evolution de l'hystérèse en fonction de l'allongement d'un EPDM [15]

### 2.5.2.2 Réseau hétérogène

Il a été considéré jusqu'à présent que la réticulation engendrait un réseau parfait, uniquement constitué de chaînes actives de mêmes longueurs, supposant une répartition homogène des nœuds de réticulation. Cependant la réticulation est un processus difficilement contrôlable, dont le résultat n'est pas uniforme : Les réseaux réticulés sont généralement composés d'une majorité de chaînes actives ayant des longueurs variables, pouvant être enchevêtrées entre elles, formant un réseau irrégulier (Figure 11). Cette irrégularité dans la formation des nœuds de réticulation conduit à ce qu'une partie des chaînes, appelées chaînes pendantes, possèdent une extrémité réticulée et l'autre déconnectée du réseau. Enfin une fraction de chaînes, généralement faible, ne sont pas réticulées au réseau. Ne possédant aucune attache chimique et étant simplement enchevêtrées dans le réseau, elles sont appelées chaînes libres.

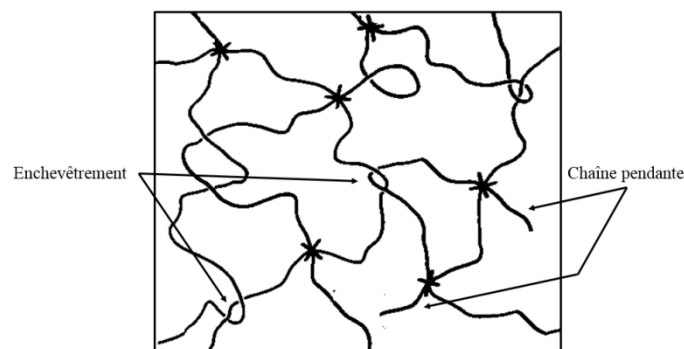


Figure 11 – Réseau réticulé et enchevêtré contenant des chaînes actives et pendantes [18]

La prise en considération de ces hétérogénéités de réticulation est nécessaire pour comprendre et interpréter le comportement mécanique des élastomères. Par exemple, Groebler et *al* [26] ont montré que les hétérogénéités de réticulation entraînent une plus grande dissipation d'énergie qui, produisant une diminution des efforts au sein du réseau, contribue à retarder la rupture de l'échantillon sollicité.

De même, Kluppel et *al* [27] et Andradý et *al* [28] ont mis en évidence l'effet des chaînes pendantes sur la diminution de la contrainte à la rupture et du module.

De plus Mark et *al* [14] ont montré qu'une proportion trop élevée de chaînes actives courtes conduit à un comportement fragile, car la capacité d'élongation maximale du matériau est limitée par l'extensibilité maximum des chaînes les plus courtes.

Enfin les frottements entre les chaînes étant en partie à l'origine du comportement viscoélastique des élastomères [42], les enchevêtrements de chaînes actives, pendantes et libres participent de manière non négligeable à la dissipation visqueuse.

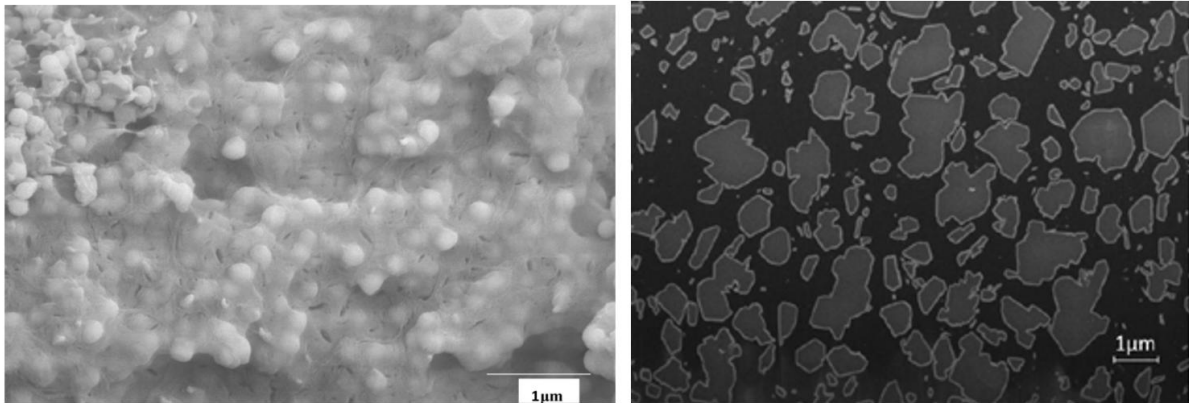
## 3. Elastomères chargés

---

### 3.1 Charges

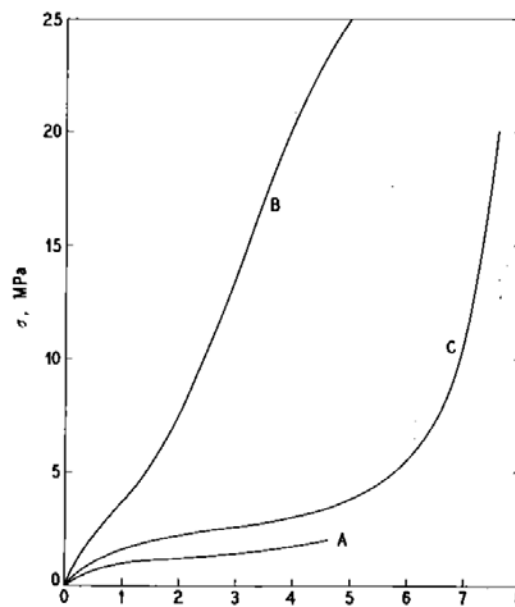
Pour améliorer les propriétés des élastomères, le plus souvent les propriétés mécaniques, des éléments rigides sont ajoutés au mélange lors de la fabrication. Ces éléments sont appelés des charges. Leurs

morphologies sont variées ainsi que leur taille, allant du sphéroïde d'une dizaine de nanomètre au patatoïde d'une centaine de micron (Figure 12).



**Figure 12 – Image MEB – A gauche : charges de silice dans une matrice de polypropylène – A droite : 150 phr de charges ATH dans une matrice EPDM [17]**

Les charges étant moins coûteuses que les élastomères, leur ajout diminue le prix total des matières premières présentes dans un mélange donné. Ainsi, pour des raisons économiques et des raisons de performances, les élastomères ne sont quasiment jamais utilisés non chargés : soit sont employées des charges dites renforçantes, pour augmenter les propriétés mécaniques du mélange (noir de carbone, silice, graphite, etc), soit sont employées des charges dites inertes, ou diluantes, ou encore non renforçantes, pouvant apporter certaines propriétés spécifiques (trihydrate d'aluminium, argile, craie, etc). La Figure 13 illustre l'amélioration notable de la réponse mécanique qu'apportent des charges renforçantes.



**Figure 13 – Courbe de traction typique d'un élastomère ne cristallisant pas sous contrainte – A : non chargé – B : chargé au noir de carbone – C : chargé avec du graphite [18]**

### 3.2 Répartition des charges

La majorité des charges renforçantes se présentent sous forme de poudre, constituée par des nodules de formes sphériques d'une dimension nanométrique (5 à 40nm pour la silice, et 5 à 350nm pour le noir de carbone). Ces sphères, liées entre elles par des liaisons covalentes, forment des agrégats de 50 à 500nm, qui eux même constituent des agglomérats de 1 à 100µm, reliés entre eux par des liaisons de Van der Waals (Figure 14).

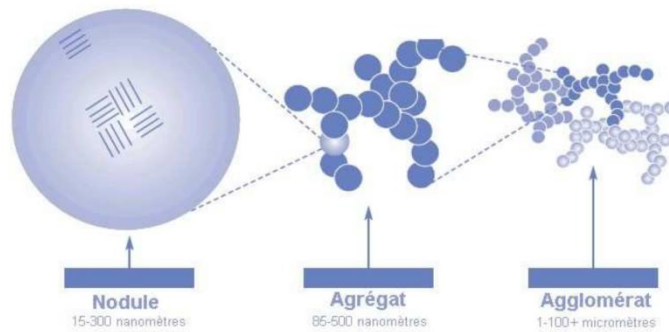


Figure 14 – Structure du noir de carbone [8]

Lors de la formulation, le malaxage casse les agglomérats, et répartit dans la matrice élastomère des agrégats. Toutefois des agglomérats de charges peuvent encore être présents dans le mélange final, dépendant de la qualité du malaxage, et engendrer des zones fortement rigides dans lesquelles des concentrations de contraintes se forment.

L'uniformité de la répartition des charges dans la matrice ne dépend pas seulement de la phase de malaxage, mais également des propriétés des matériaux choisis : toutes les charges n'ont pas la même capacité à se disperser et certains élastomères offrent de moins bonnes facilités de répartition des charges.

L'ajout de charges peut alors entraîner différents types d'hétérogénéités de structure au sein de l'élastomère, donc certaines ont un impact non négligeable sur le comportement du mélange, et peuvent justifier certaines singularités dans la réponse mécanique :

- A partir d'une certaine quantité de charges ajoutées dans l'élastomère (appelée seuil de percolation), il se forme un réseau continu de charges, accolées les unes aux autres sans matrice pour les séparer. Il en résulte de cette percolation des charges, des zones fortement rigides dans lesquelles des concentrations de contraintes se forment, pouvant être à l'origine de la rupture prématurée du matériau. Ce phénomène peut également se produire localement en cas de mauvaise dispersion des charges lors de la formulation.
- La présence de charges peut aussi avoir pour conséquence qu'une partie de la matrice soit isolée du reste de l'élastomère en étant entourée de charges. Cette zone est appelée polymère occlus. Les efforts appliqués au matériau ne sont donc plus transmis à cette partie isolée, qui ne participe plus à la réponse mécanique du matériau. Ce phénomène se produit surtout en présence d'agglomérat de charges se formant autour d'une portion d'élastomère.
- Une mauvaise répartition des charges peut engendrer des zones sans charges, où la mobilité du réseau est supérieure à celle du reste de l'élastomère. L'impact de ce phénomène sur la réponse mécanique est délicat à prédire, et dépend, entre autres, de la dimension de ces zones et de leur proportion dans le matériau.

- Une forte interaction entre les chaînes et la surface des charges peut entraîner la formation d'une zone vitreuse à l'interface des charges, où la mobilité des chaînes est fortement réduite. Ce phénomène, appelé polymère lié, peut, en fonction de sa proportion, être à l'origine d'une température de transition vitreuse plus faible et une augmentation de la raideur, due à la mobilité moindre du réseau [50, 51]

### 3.3 Interactions charges-matrice

Les interactions entre les charges et la matrice élastomère ont été distinguées en deux catégories :

- Les interactions physiques, pouvant être des liaisons de type faible (Van der Waals, hydrogènes), ou bien pouvant provenir d'une adhésion de surface entre la charge et la matrice.
- Les interactions chimiques, formant des liaisons fortes, ayant une énergie de dissociation élevée (liaisons covalentes par exemple), entre les insaturations de la matrice et les radicaux libres présents à la surface des charges [9].

Les interactions physiques se retrouvent dans tous les mélanges chargés, par contre les interactions de type chimique ne sont rendues possibles qu'en appliquant un traitement sur la surface des charges. Cette étape consiste à les recouvrir d'un agent de couplage capable de réagir avec l'élastomère sélectionné pour le mélange, afin que des liaisons covalentes se forment entre la surface de charges et la matrice. Il en résulte une augmentation conséquente des propriétés mécaniques du mélange, par rapport à des charges non traitées, ainsi qu'une meilleure dispersion des charges dans l'élastomère (le traitement limitant la formation d'agglomérats). La Figure 15 illustre l'augmentation des contraintes aux grandes déformations induite par le traitement de surface de charges de trihydrate d'aluminium dans une matrice d'EPDM.

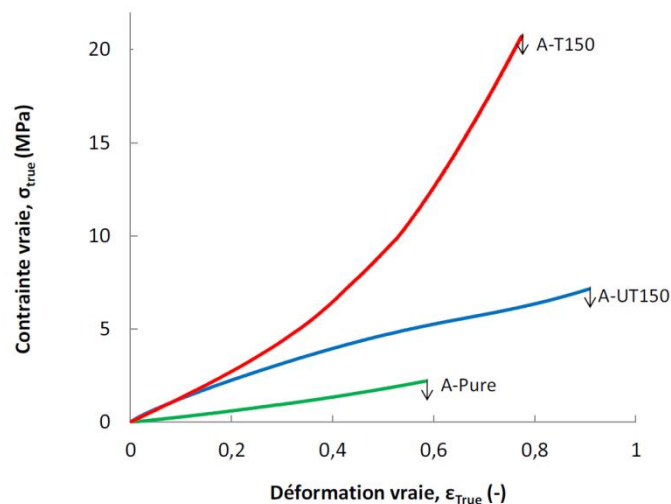


Figure 15 – Courbes de traction d'un EPDM amorphe – non chargé (vert), contenant 150 phr de charges ATH non traitées (bleue), contenant 150 phr de charges ATH traitées en surface (rouge) [17]

### **3.4 Apport des charges au comportement mécanique**

#### **3.4.1 Raideur**

Qu'elles soient renforçantes ou diluantes, l'ajout de charges entraîne une augmentation de la rigidité de l'élastomère par effet hydrodynamique : leur présence conduit à une diminution de la mobilité du matériau, de par leur dureté bien supérieure et de par les interactions, chimiques ou physiques, qui les lient à la matrice. Cela engendre une amplification des contraintes, aux petites et grandes déformations, par rapport à un élastomère non chargé. Il en résulte un module de traction, une contrainte à la rupture, et une dureté plus élevés dans les mélanges chargés.

#### **3.4.2 Elongation à la rupture**

Les résultats provenant de la littérature sont divergeant concernant l'influence des charges sur l'élongation à la rupture : La tendance générale est de considérer que l'ajout de charges nanométriques entraîne une augmentation de la déformation à la rupture, et l'ajout de charges micrométriques provoque une diminution [29, 30]. Ceci est basé sur le fait que les charges, tout en induisant une augmentation de raideur, peuvent être considérées comme des défauts, des hétérogénéités qui entraînent la formation de concentrations de contraintes, pouvant conduire à la ruine prématurée du matériau lorsque leur taille est de l'ordre du micromètre. Toutefois la prédiction des variations de l'élongation à la rupture est un exercice délicat, de par le fait que de nombreux facteurs déterminants sont à considérés, dont les influences peuvent être opposées. Ainsi cette généralité ne s'applique pas à toutes les charges et tous les élastomères. Par exemple, [31] (Figure 16 - gauche) ont montré que l'ajout de silice dans du caoutchouc naturel entraîne une diminution de l'élongation à la rupture, alors que [32] (Figure 16 - droite) montre que l'augmentation de la fraction de silice dans du SBR entraîne une augmentation de la déformation à la rupture. De même l'ajout de noir carbone entraîne une diminution de l'allongement à la rupture dans le caoutchouc naturel [31] (Figure 16 - gauche), et une augmentation dans l'EPDM [17].

Il a également pu être montré que l'ajout de charges micrométriques de trihydrate d'aluminium, augmente la déformation à la rupture d'EPDM dans le cas de [25, 17] (Figure 15), alors que dans l'étude de [32], les mêmes charges entraînent une diminution.



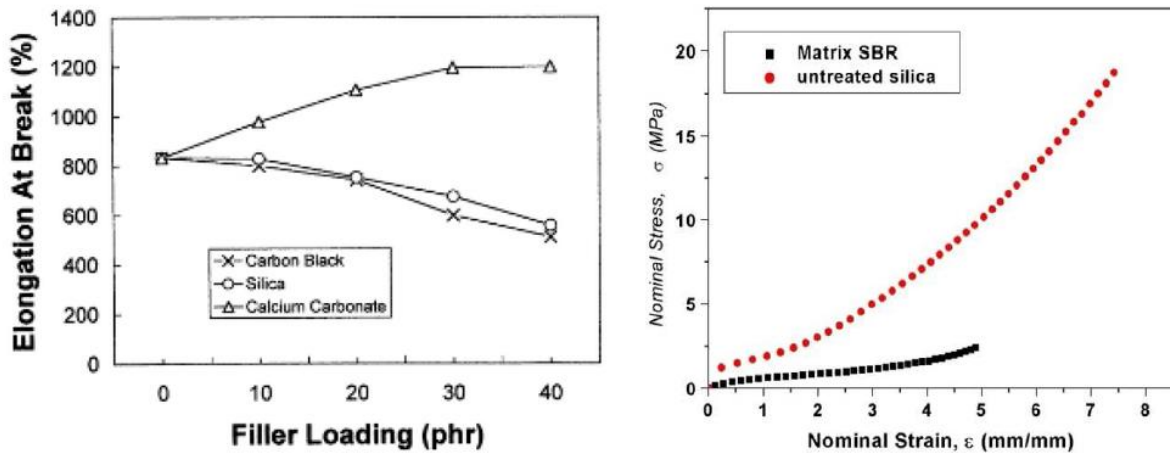


Figure 16 – A gauche : Elongation à la rupture d'un NR en fonction de la proportion de charge, de noir de carbone (croix), de silice (cercle), de carbonate de calcium (triangle) [31] – A droite : courbe de traction d'un SBR, non chargé (noire) et contenant 25% volumique de silice (rouge) [32]

### 3.4.3 Dissipation

La présence des charges entraîne également une plus grande dissipation d'énergie, de par le fait qu'elles induisent des frottements supplémentaires à ceux provenant des chaînes entre elles [49] et probablement par la rupture et reformation de liaisons faibles entre charges et matrice. Les essais cycliques de [15] illustrent cela, en montrant que l'énergie dissipée, correspondant à l'aire comprise entre la courbe de charge et la courbe de décharge, pour SBR non chargé est très inférieure à celle d'un SBR contenant 50 phr de noir de carbone (Figure 17).

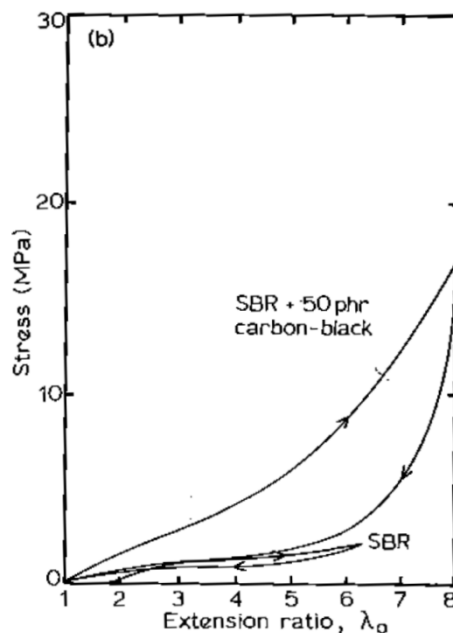


Figure 17 – Courbe de traction cyclique d'un SBR, non chargé, et contenant 50 phr de noir de carbone [15]

La présence des charges dans les élastomères induit également des comportements mécaniques spécifiques. L'origine de ces phénomènes n'est pas définie par un mécanisme unique, les justifications sont multiples, mais l'influence des charges y est majeure. Bien que certains de ces phénomènes se

retrouvent également dans les élastomères non chargés, dans une moindre mesure, ils n'ont pas été cités précédemment car leur explication aurait été incomplète si l'effet des charges n'avait pas été mentionné.

### 3.4.4 Effet Payne

L'ajout de charges conduit à une non linéarité de la réponse mécanique des élastomères aux faibles déformations, appelé l'effet Payne [34], qui se manifeste par le fait que la valeur du module élastique dépend de la déformation à laquelle il est déterminé : Le module décroît en fonction de la déformation appliquée. La Figure 18 illustre la diminution du module de cisaillement en fonction de la déformation lors d'un essai dynamique, réalisé sur des échantillons de caoutchouc butyle contenant différents taux de noir de carbone.

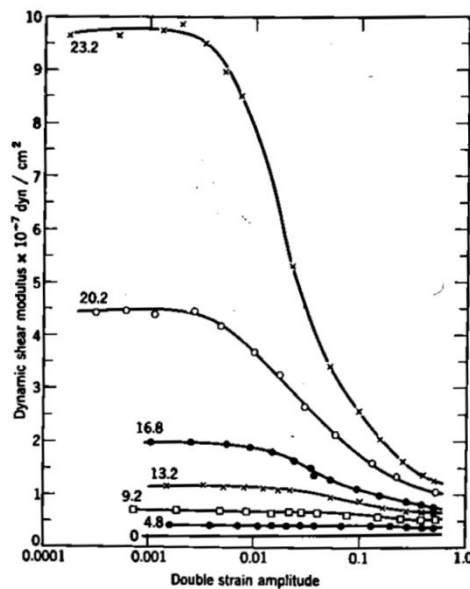


Figure 18 – Evolution du module de cisaillement dynamique en fonction de la déformation appliquée à 0.1Hz, d'un caoutchouc butyle contenant 0 à 23.2% volumique de charge de noir de carbone [34]

Cette diminution de la raideur des élastomères chargés avec l'élongation pourrait être la conséquence de plusieurs phénomènes, dont aucun n'a encore fait consensus au sein de la communauté scientifique :

- L'augmentation de la déformation entraînerait la rupture d'agglomérats de charges potentiellement présents dans le matériau. [43, 44, 45]
- L'augmentation de la déformation entraînerait la rupture progressive des chaînes liées aux charges, des chaînes inter-particulaires, i.e. chaînes dont chacune des deux extrémités est reliée à la surface de deux charges distinctes [46, 47, 48]
- L'augmentation de la déformation entraînerait la mise en mouvement de chaînes initialement immobilisées à la surface des charges, formant une zone vitreuse [57, 58, 59, 60].

### 3.4.5 Effet Mullins

L'application de chargements mécaniques, identiques et successifs, sur des élastomères montre une diminution des contraintes, qui s'opère au cours des cycles de sollicitations, dont la plus importante se produit entre le premier et le second cycle (Figure 19) : la première charge entraîne une perte de rigidité qui se manifeste par un niveau de contrainte qui est bien plus faible lors de la seconde charge. Appelé effet Mullins, ce phénomène a été justifié comme pouvant provenir :

- de la rupture des chaînes les plus courtes du réseau [35]
- de la rupture des agglomérats de charges, et/ou une réorganisation du réseau de charges [36]
- de la rupture des liaisons faibles entre les charges et la matrice [37] : par le détachement et/ou par la rupture de chaînes liant le réseau aux charges [39], ou bien liant les charges entre elles [38].

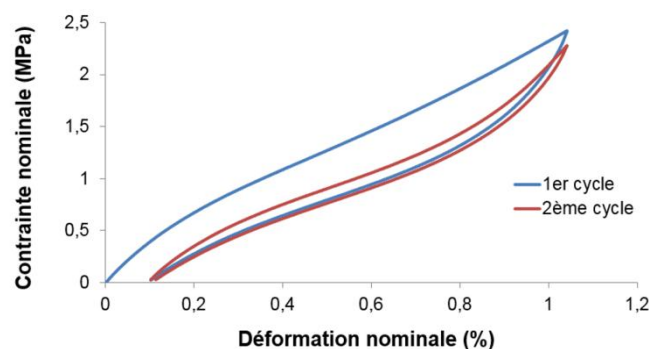


Figure 19 – Courbes de traction cycliques d'un EPDM contenant 100 phr de charges ATH – Courbe bleue : 1<sup>er</sup> cycle de 100% de déformation – Courbe rouge : 2<sup>ème</sup> cycle de 100% de déformation

### 3.4.6 Déformation rémanente

Dans le cas des élastomères chargés, les éprouvettes, après avoir subi une sollicitation mécanique, conservent une déformation même après le relâchement de celle-ci. Cette déformation rémanente aurait les mêmes origines que l'effet Mullins. Toutefois, de par le caractère viscoélastique des élastomères, les échantillons récupèrent leur longueur initiale après un certain temps de repos. La présence des charges peut entraîner un recouvrement partiel de la longueur initiale.

## 4. Ethylène Propylène Diène Monomères (EPDM)

*L'EPDM étant le matériau de l'étude, une partie de la bibliographie lui est consacré.*

Les EPDM sont des copolymères de la famille des élastomères obtenus par polymérisation, composés principalement d'éthylène et de propylène, et d'une faible proportion de diène. Ayant des propriétés mécaniques relativement moyennes, les EPDM sont utilisés essentiellement pour leur résistance élevée aux vieillissements (thermique, atmosphérique, radiatif) [3]. Ils trouvent leur application principalement en jointure et isolation (voiture, toiture, câbles, etc).

Les divers EPDM existants se différencient par leur proportion d'éthylène et de propylène et par le type de diène employé, ainsi que par les additifs qui leur sont ajoutés.

## 4.1 Ratio PE/PP

L'éthylène (PE) et le propylène (PP) étant les composants majoritaires des EPDM, leur proportion respective est déterminante dans les propriétés du mélange, et est à l'origine des principales différences de comportement entre EPDM. Généralement la proportion de PE est comprise entre 50% molaire et 75% [3]. Celle-ci conditionne le taux de cristallinité de l'EPDM car, contrairement au polypropylène atactique, le polyéthylène est un polymère semi cristallin. D'après [10, 11], en dessous d'environ 60% de PE, l'EPDM est amorphe, au-dessus il est semi-cristallin. Cette différence de structure a un impact non négligeable sur le comportement mécanique de l'EPDM, comme l'illustre la Figure 20 montrant que la résistance à la traction du mélange semi-cristallin (courbe bleue) est bien supérieure à celle du mélange amorphe (courbe rouge).

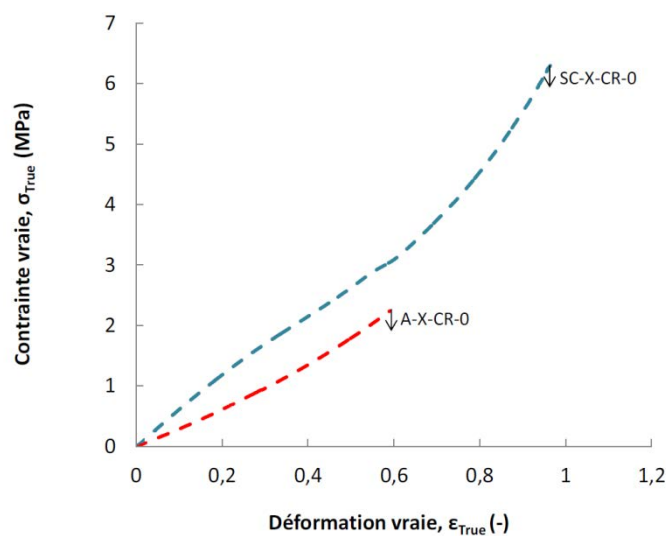


Figure 20 – Courbes de traction d'un EPDM amorphe (rouge) et d'un EPDM semi-cristallin (bleue) [17]

Cette différence de structure entre les deux composants majoritaires de l'EPDM, se retrouve également dans leur température de transition vitreuse. Leur proportion au sein de l'EPDM détermine donc la  $T_g$  du copolymère, qui est comprise généralement entre  $-60^{\circ}\text{C}$  et  $-50^{\circ}\text{C}$  [3].

De plus le ratio PE/PP conditionne la qualité de la réticulation, puisque le polyéthylène tend à accroître son efficacité en augmentant la quantité de nœuds de réticulation formés par molécule de peroxyde décomposée, alors que le polypropylène est à l'origine de rupture de chaînes durant la réticulation [40].

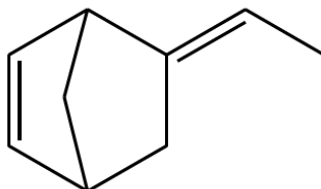
## 4.2 Diène

Les unités diènes sont des monomères portant une insaturation. Leur proportion dans les EPDM est généralement comprise entre 0,5% et 10%.

La présence des diènes offre l'avantage de contrôler le processus de réticulation, du fait qu'ils possèdent un hydrogène labile, dont la faible énergie de dissociation le rend très réactif durant la réticulation. Toutefois sa réactivité se manifeste aussi dans les réactions d'oxydation, faisant des unités diènes les premiers composés de l'EPDM à s'oxyder durant le vieillissement.

L'insaturation des diènes permet de plus de réticuler les EPDM au soufre, car celui-ci nécessite la présence de doubles liaisons [3].

Le diène le plus employé est le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB) (Figure 21), car il offre un bon rendement lors de la réticulation, provenant du fait qu'il possède cinq hydrogènes labiles, et qu'il a un faible encombrement stérique comparativement aux autres diènes [40, 41].



5-éthylidène-2-norbornène (ENB)

Figure 21 – Structure chimique de l'ENB [17]

### 4.3 Additifs

Pour apporter à l'EPDM des propriétés spécifiques ou pour améliorer celles déjà présentes, pour diminuer le coût de productions, ou bien pour colorer le matériau, des additifs sont incorporés lors de la mise en forme. Les additifs les plus utilisés sont :

- Les plastifiants, qui améliorent la tenue au froid, facilitent la mise en œuvre par une augmentation de la mobilité des chaînes, et améliorent les propriétés mécaniques.
- Les stabilisants, qui ralentissent le vieillissement, en protégeant le matériau contre l'oxydation.
- Les charges, renforçantes (noir de carbone, silice, graphite, etc) ou non renforçantes telles que les charges micrométriques de trihydrate d'aluminium (ATH), qui sont utilisées pour leur propriétés ignifugeantes, car lorsqu'elles sont soumises à une température supérieure à 200°C-250°C l'eau qu'elles contiennent est libérée dans le matériau [52, 53] retardant ainsi la propagation des flammes.
- Un agent de réticulation compatible, tel que le soufre ou le peroxyde.

## 5. Références

1. G'sell C., Haudin J-M., Introduction à la mécanique des polymères, GFP, 1995
2. Treolar L.R.G., The physics of rubber elasticity, Oxford University Press, 1975
3. Gent A. N., Engineering with rubber, Hanser, 2012
4. Chun H., Gent A.N., Strength of sulfur-linked elastomers, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 69, p. 577-590, 1996
5. Rado R., Simunkova D., Vysokmol, Soedin, Vol. 3, p. 1277, 1961
6. Thomas D. K., Trans. Faraday Soc., 557, 511, 1961
7. Loan L. D., J. Polym. Sci., Part A 2, 2127, 1964
8. International Carbon Black Association, Carbon Black User's Guide, Safety, Health, & Environmental Information International Carbon Black Association, 2004

9. Dutta N., Khastgir D., Tripathy D.K., The effect of carbon black concentration on the dynamic mechanical properties of bromobutyl rubber, *Journal of Materials Science*, 26(1), p. 177-188, 1991
10. Ravishankar P.S., *Treatise on EPDM, Rubber Chemistry and Technology*, 85(3), p. 327-349, 2012
11. Ver Strate G., *Ethylene-Propylene Elastomers*, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Wiley: New York, p. 522, 1986
12. Kutz M., *Applied Plastics Engineering Handbook, Processing and Materials Plastics Design Library*, 2011
13. Flory P., Rehner J., Statistical mechanics of swelling of polymer networks, *Journal of Chemical Physics*, 18(1), p. 108-111, 1950
14. Mark J., *Physical properties of polymers handbook*, 2007
15. Kinloch A.J., Young R.J., *Fracture behavior of polymers*, Applied science publishers London and New York ltd, 1983
16. Andrews E. H., *Fracture in polymers*, Olivier and Boyd, London, 1968
17. De Almeida A., *Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH*, Thèse, 2014
18. Eirich F.R., *Science and technology of rubber*, Academic Press Inc., 1978
19. Lake G. J., Lindley P.B., Thomas A.G., *Proc. Int. conf. fracture*, 2<sup>nd</sup>, Brighton, Chapman and Hall, 1969
20. Audouin L., Colin X., Fayolle B., Richaud E., Verdu J., *Polymères en ambiance nucléaire : Comportement à long terme*, Lavoisier, 2012
21. Gabrielle B., *Etude du renforcement et de la résistance à la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés*, Thèse de l'université de Lyon, 2010
22. Hamed G.R. and Rattanasom N., Effect of Crosslink Density on Cut Growth in Gum Natural Rubber Vulcanizates, *Rubber chemistry and technology*, 75(2), p. 323-332, 2002
23. Ben Hassine M., *Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid*, Thèse, 2013
24. Smith T.L. and Magnusson A. B., Diisocyanate-linked polymers. III. Relationships between the composition and ultimate tensile properties of some polyurethane elastomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(14), p. 218-232, 1961
25. Shabani A., *Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et charges d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés*, Thèse, 2013
26. Grobler J. H. A. and McGill W. J., Effect of network heterogeneity on tensile and tear strengths of radiation, peroxide, efficient and conventional cured polyisoprene, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 32(2), p. 287-295, 1994
27. Kluppel M., Characterization of nonideal networks by stress-strain measurements at large extensions, *Journal of Applied Polymer Science*, 48, p. 1137, 1993
28. Andradý A. L., Llorent M. A., Sharaf M. A., Rahalkar R. R., Mark J. E., Sullivan J. L., Yu C. U., Falender J. R., Model networks of end-linked polydimethylsiloxane chains XII. Dependence of ultimate properties on dangling chain irregularities, *Journal of Applied Polymer Science*, 26, p. 1829, 1981
29. Montezin F., Lopez Cuesta J.M., Crespy A., Georlette P., Flame retardant and mechanical properties of a copolymer PP/PE containing brominated compounds/antimony trioxide blends and magnesium hydroxide or talc, *Fire and materials*, 21, 245-252, 1997
30. Dubnikova I. L., Berezina S. M., Antonov A. V., Effect of rigid particle size on the toughness of filled polypropylene, *Journal of applied polymer science*, 94, 1917-1926, 2004

31. Poh B. T., Ismail H., and Tan K. S., Effect of filler loading on tensile and tear properties of SMR L/ENR 25 and SMR L/SBR blends cured via a semiefficient vulcanization system, *Polymer Testing*, 21(7): p. 801–806, 2002
32. Chazeau L., Gauthier C., Vigier G., Cavaille J. Y., Relationships Between Microstructural Aspects and Mechanical Properties in Polymer Based Nanocomposites, *Handbook of organic-inorganic hybrid materials and nanocomposites*, 2, 63-111, 2003
33. Planes E., Chazeau L., Vigier G., Fournier J., Stevenson-Royaud I., Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, 95(6), p. 1029–1038, 2010
34. Payne A.R., Whittaker R. E., *Rubber chemistry and technology*, 44, 340, 1971
35. Bokobza L., Rapoport O., Reinforcement of natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 85(11), p. 2301-2316, 2002
36. Mullins L., Tobin N. R., Theoretical model for the elastic behaviour of filler-reinforced vulcanized rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*, 30(2), p. 555-571, 1957
37. Blanchard A. F., Breakage of rubber-filler linkages and energy dissipation in stressed rubber, *Journal of Polymer Science*, 14(76), p. 355-374, 1954
38. Bueche F. J., Molecular basis for the Mullins effect, *Journal of Applied Polymer Science*, 4(10), p. 107-114, 1960
39. Dannenberg E.M., Brennan J.J., Strain energy as a criterion for stress softening in carbon-black filled vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 39, p. 597-608, 1966
40. Dikland H. G., Influence of chemical composition and molecular structure of EPDM on peroxide crosslinking efficiency. *Rubbercon*, p. 413-416, 1995
41. Orza R. A., Magusin P. C. M. M., Litvinov V. M., Van Duin M., Michels M. A. J., Solid-State <sup>1</sup>H NMR Study on Chemical Cross-Links, Chain Entanglements, and Network Heterogeneity in Peroxide-Cured EPDM Rubbers, *Macromolecules*, 40(25), p. 8999-9008, 2007
42. Kramer O., Ferry J.D., *Science and technology of rubber*, Edited by Eirich F.R., Academic Press Inc., Chapitre 5, p. 200-201, 1978
43. Wang M. J. Rubber division, American chemical society, p. 1-35, 1998
44. Payne A.R., Dynamic properties of filler-loaded rubbers, in *Reinforcement of elastomers*, G. Kraus Editor, Interscience Publishers: New York, p. 69-123, 1965
45. Payne A.R., The dynamic properties of carbon black loaded natural vulcanizates, Part II. *Journal of Applied Polymer Science*, 6(21), p. 368-372, 1962
46. Kraus G., Mechanical losses in carbon-black-filled rubbers, *Journal of Applied Polymer Science: Applied polymer Symposium*, 39, p. 75-92, 1984
47. Dutta N.K., Tripathy D. K., Strain dependent dynamic mechanical properties of black loaded vulcanizates, *Kautschuk und Gummi Kunststoffe*, 42(8), p. 665-671, 1989
48. Dannenberg E. M., *Rubber Chemistry and Technology*, 48, p. 410, 1975
49. Heuillet P., Dugautier L., *Modélisation du comportement hyperélastique des élastomères compacts*, Génie Mécanique des Caoutchoucs et des Elastomères Thermoplastiques, 1997
50. Legrand A. P., Lecomte N., Vidal A., Haidar B., Papirer E. Application of NMR spectroscopy to the characterization of elastomer filler interactions, *Journal of applied polymer science*, 46(12), p. 2223-2232, 1992
51. Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P., Gradient of glass transition temperature in filled elastomers, *Europhysics letters*, 64(1), p. 50-56, 2003
52. Tertian R., Papée D., *J. Chim. Phys.*, 55(16), p. 341, 1958
53. Renaudin G., *Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite*, Thèse, 1998

54. Bhowmick, A. K., Gent A. N., Pulford, C. T. R., Rubber Chemistry and Technology, 56, 226, 1983
55. Bhowmick, A. K., Journal of Materials Science, 21, 3927, 1986
56. Bhowmick, A. K., Journal of Macromolecular Science. Reviews in macromolecular Chemistry and Physics, C28, 339, 1988
57. Berriot J., Lequeux F., Monnerie L., Montes H., Long D., Sotta P., J Non-cryst Solids, 307–310, 719, 2002
58. Berriot J., Montes H., Martin F., Mauger M., Pyckhout-Hintzen W., Meier G., Frielinghaus H., Polymer, 44, 4909, 2003
59. Papon A., Saalwachter K., Schlerer J., Guy L., Lequeux F., Montes H., Macromolecules, 44, 913, 2011
60. Papon A., Montes H., Lequeux, F., Oberdisse J., Saalwachter K., Guy L., Soft Matter, 8, 4090, 2012

---

## **CHAPITRE I - Bibliographie**

### **Partie B - Vieillissement thermique des copolymères éthylène-propylène**

---

#### **1. Préface**

---

Cette partie du chapitre bibliographique est une étude des mécanismes de vieillissement thermique des copolymères éthylène-propylène (EPR), et en particulier ceux des EPDM (éthylène propylène diène monomère).

Le vieillissement radiatif ne faisant pas partie du sujet de la thèse, pour les raisons apportées en introduction de ce mémoire, celui-ci n'a pas été traité.

Même si ce chapitre cherche à se concentrer exclusivement sur les EPR, certains mécanismes de vieillissement, notamment à l'échelle du monomère, ont été présentés sous une forme généralisée et généralisable à tous les élastomères afin de faciliter leur approche.

#### **2. Introduction**

---

L'oxydation est le principal mécanisme de vieillissement des polyoléfines en présence d'oxygène. La dégradation engendrée induit une modification de la structure chimique et de l'agencement macromoléculaire, impactant le comportement macroscopique et entraînant ainsi une perte des propriétés initiales, requises pour l'utilisation du matériau.

Afin d'en faciliter la compréhension, l'étude bibliographique du vieillissement a été décomposée en deux parties, correspondant respectivement à l'oxydation thermique d'élastomères à l'échelle du



monomère et, à la dégradation des propriétés matériau via l'étude physico chimique et mécanique de la matière. Ces deux parties ont pour but de rassembler les éléments nécessaires à la compréhension du vieillissement aux différentes échelles structurales du matériau.

### 3. Oxydation

#### 3.1 Réaction de thermo-oxydatif dans les élastomères

A l'échelle du monomère, l'oxydation résulte en l'incorporation d'oxygène dans une chaîne de polymère, entraînant la formation de groupements dits oxydés. L'incorporation d'oxygène dans les chaînes est rendu possible par la dissociation de liaisons chimiques faibles au sein du polymère, phénomène qui est activé par la température. Chaque liaison est caractérisée par une énergie de dissociation dont dépend sa résistance : Par exemple une liaison O-O ( $E = 140-150 \text{ kJ/mol}$ ) cassera plus facilement qu'une liaison C-H ( $E > 320 \text{ kJ/mol}$ ) ou C-C ( $E > 350 \text{ kJ/mol}$ ) à cause de son énergie de dissociation plus faible.

Cette énergie dépend également de la structure atomique dans laquelle la liaison se situe : Dans le cas des liaisons C-H l'énergie de dissociation dépend du nombre d'atomes de carbone liés à la liaison considérée. L'atome de carbone de cette liaison est qualifié de tertiaire dans le cas où il est lié à trois atomes de carbone, et possède une énergie de dissociation inférieure à celle d'un carbone secondaire ou primaire. Sont représentés sur la figure 1 quatre types de liaison C-H avec leur énergie de dissociation. On remarque que la présence d'une double liaison entraîne une modification des placements des atomes, il en résulte que la liaison C-H en position allylique, i.e. liée à la double liaison C=C, possède une énergie de dissociation plus faible, facilitant sa rupture et donc la mobilité de son atome d'hydrogène.

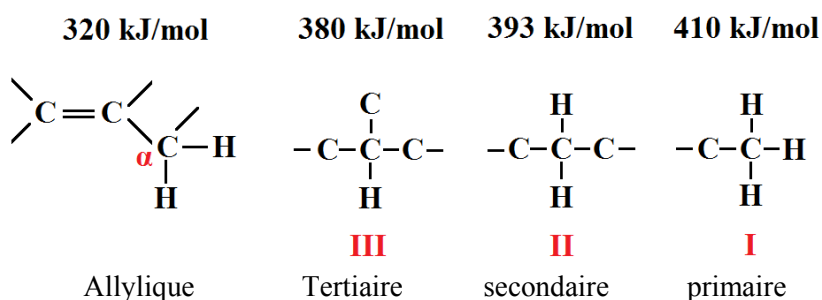
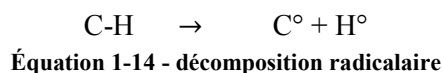


Figure 22 - Quatre types de carbone

Dans le cas d'hydrocarbonés purs la rupture de liaisons nécessite de fortes sollicitations, rendant l'arrachage de leurs atomes d'hydrogènes difficile à cause des énergies de dissociation élevée. En comparaison les polyoléfines sont considérés comme instables, car la présence de produits secondaires, tels que des résidus catalytiques issus de la polymérisation, entraîne une diminution de l'énergie de dissociation des liaisons, notamment C-H, facilitant leur décomposition [9].

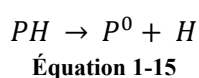
Lorsqu'une liaison entre deux espèces chimiques est rompue, la chaîne se scinde en deux parties portant chacune un des deux électrons qui composaient la liaison (dans le cas d'une rupture homolytique). Chacune de ces parties s'appelle un radical, noté comme ceci :



L'électron non apparié de chacun des radicaux leur confère une nature instable les poussant à réagir avec les espèces chimiques environnantes selon un ordre et une cinétique qui a été schématisé, dans le cas de l'oxydation de polymère, pour la première fois par Bolland et *al* [10] et décomposé en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

### 3.1.1 Amorçage

Le vieillissement s'amorce par la création d'un radical alkyles  $P^\bullet$  lors de l'absorption d'énergie, thermique dans le cadre de cette étude, par une chaîne de macromolécules  $P$  :

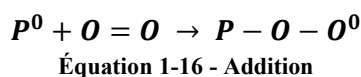


Ces radicaux, fortement réactifs, cherchent à s'associer avec les espèces chimiques environnantes les plus réactives (oxygène, radicaux, etc) dans l'étape suivante de l'oxydation, nommée propagation.

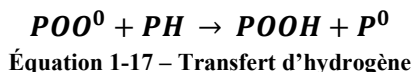
### 3.1.2 Propagation

La propagation comporte deux étapes :

- L'addition de radicaux alkyles  $P^\bullet$  sur des molécules de dioxygène insaturées pour former des radicaux peroxydes  $POO^\bullet$  :



- Le transfert d'hydrogène entre des radicaux peroxydes  $POO^\bullet$  et des macromolécules  $PH$ , pour former des hydroperoxydes  $POOH$  et des radicaux alkyles  $P^\bullet$  :



La seconde étape de la propagation engendre :

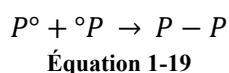
- des radicaux alkyles  $P^\bullet$  qui réagiront avec des atomes d'oxygène (Équation 1-16), formant ainsi une réaction en chaîne.
- des hydroperoxydes  $POOH$  qui, de par la faible énergie de dissociation des liaisons O-O, se décomposeront en deux radicaux, continuant ainsi la réaction en chaîne. Il existe deux décompositions possibles, unimoléculaire et bimoléculaire [11, 12], dépendant de la vitesse de formation des radicaux et de la concentration en hydroperoxyde [13]. La température influant sur ces deux paramètres (i.e. la vitesse de réaction et de production), il a pu être montré que en dessous de 150°C la décomposition prédominante est bimoléculaire, car elle possède l'énergie de dissociation la plus faible [13]. Le vieillissement ne dépassant pas 110°C dans le cadre de cette thèse, c'est donc cette décomposition qui a été prise en compte :



### 3.1.3 Terminaison

L'interruption de cette oxydation en chaîne se produit lorsque les radicaux se combinent entre eux pour former des produits inactifs (i.e. ne réagissant plus avec l'environnement dans les conditions de vieillissement appliquées). Trois possibilités de recombinaison de macro-radicaux existent :

- Entre deux alkyles :



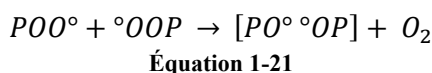
Cette recombinaison radicalaire forme un nœud de réticulation entre les deux chaînes.

- Entre un alkyle et un peroxyde :



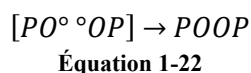
Le peroxyde *POOP* formé n'est pas inactif, malgré que la réaction soit définie comme faisant partie de la phase de terminaison, et effectue une scission pour créer deux radicaux peroxydes  $PO^\circ$  dont l'évolution est explicitée dans l'Équation 1-22, Équation 1-23, Équation 1-24, Équation 1-25.

- Entre deux peroxydes :

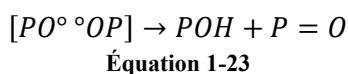


Les radicaux peroxydes  $[PO^\circ {}^\circ OP]$  des Équation 1-20 et Équation 1-21 ont plusieurs possibilités de recombinaison :

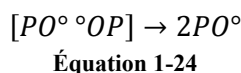
- Formation d'un peroxyde *POOP* instable, dont la scission est décrite dans l'Équation 1-20 :



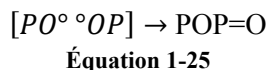
- Formation des deux produits oxydés stables, caractéristiques du vieillissement, un groupement hydroxyle *POH* et un groupement alkoxyde  $P=O$  :



- Formation de deux peroxydes  $PO^\circ$  qui réagiront avec des atomes d'oxygène pour former des peroxydes  $POO^\circ$  qui se recombinaient selon les modèles présentés précédemment :



- Formation d'un ester comportant une double liaison :



Le schéma mécanistique de dégradation des polymères présenté illustre de manière simplifiée les étapes de l'évolution de l'oxydation à l'échelle du monomère. Il est toutefois trop basique pour espérer modéliser fidèlement le vieillissement d'élastomères. Pour cela il existe des modèles bien plus complets et complexes, nécessitant des hypothèses plus ou moins réductrices afin de permettre une résolution numérique, fournissant des résultats relativement proches des mesures expérimentales [14, 15].

## 3.2 Impact de la thermo-oxydation sur les élastomères

### 3.2.1 Produits d'oxydation

Les groupements hydroxyles (-OH) et carbonyles (C=O) sont les produits d'oxydation caractéristiques du vieillissement des élastomères, car ils sont aisément repérables à l'aide des techniques usuelles d'identification, telles que la spectroscopie infra-rouge : la résonance, ou vibration, d'espèces chimiques située dans la zone spectrale comprise entre  $1685\text{ cm}^{-1}$  et  $1785\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux carboxyles (Figure 23 – gauche), et plus particulièrement le pic à  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Celle comprise entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspond aux hydroxyles (Figure 23 – droite).

L'augmentation de la quantité de ces deux produits d'oxydation au cours du vieillissement se traduit par une augmentation de la mesure d'absorbance, i.e. une augmentation de la hauteur des pics correspondant à chacune des espèces (Figure 23).

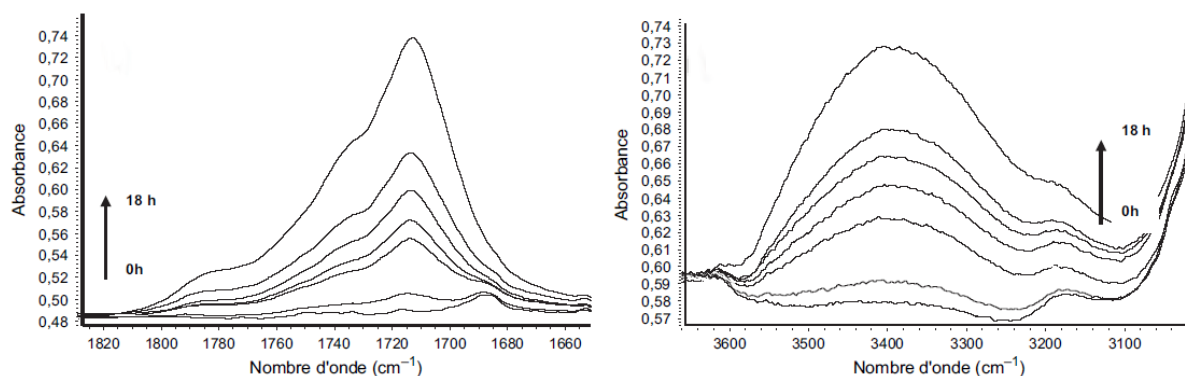


Figure 23 – Mesures IR (absorbance en fonction du nombre d'onde) de films d'EPDM non chargé (100 µm d'épaisseur) – A gauche : domaine des carbonyles – A droite : domaine des hydroxyles – Kumar et al [3]

Les mesures d'absorbance permettent de calculer la concentration des espèces oxydées, qui est une manière de quantifier le niveau d'oxydation dans le matériau (Figure 24). Il a pu toutefois être constaté par [1] et [2] qu'après avoir atteint son maximum la concentration des hydroxyles diminue légèrement (Figure 25), du fait de leur libération sous forme de produits volatiles. Ce phénomène a été confirmé par des analyses gravimétriques [1] :

- La masse de l'échantillon augmente par absorption d'oxygène (Équation 1-16) jusqu'à atteindre son maximum, i.e. jusqu'à ce que tous les sites actifs aient réagi avec de l'oxygène.
- Puis la masse diminue lorsque la vitesse d'absorption d'oxygène est inférieure à la vitesse de libération de produits volatiles et d'oxygène.

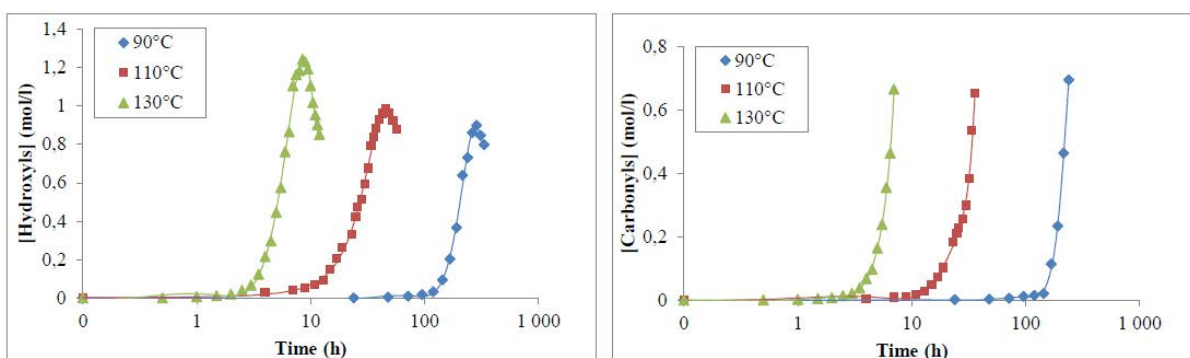


Figure 24 - Concentration des hydroxyles (à gauche) - Concentration des carbonyles (à droite) - en fonction de la durée de vieillissement d'un EPDM non chargé - Shabani [1]

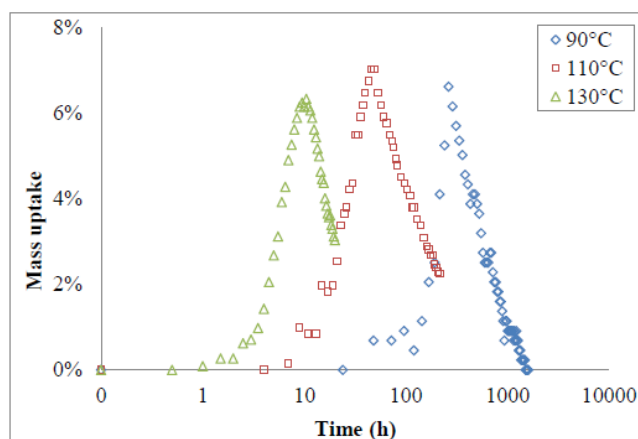


Figure 25 - Prise de masse de l'échantillon - en fonction de la durée de vieillissement d'un EPDM non chargé - Shabani [1]

### 3.2.2 Double liaison

Une des particularités de l'EPDM de l'étude est la double liaison C=C portée par les unités ENB (éthylène diène norbornène), qui en font les sites les plus réactifs du matériau de par la faible énergie de dissociation de la liaison C-H en position allylique (Figure 22), rendant l'atome d'hydrogène de cette liaison le plus susceptible de former un radical.

Le vieillissement entraîne par conséquent une diminution de la quantité des unités diène (jusqu'à leur total consommation pour les vieillissements les plus longs), comme le montre les résultats de spectroscopie IR (Figure 26) et de RMN (Figure 27).

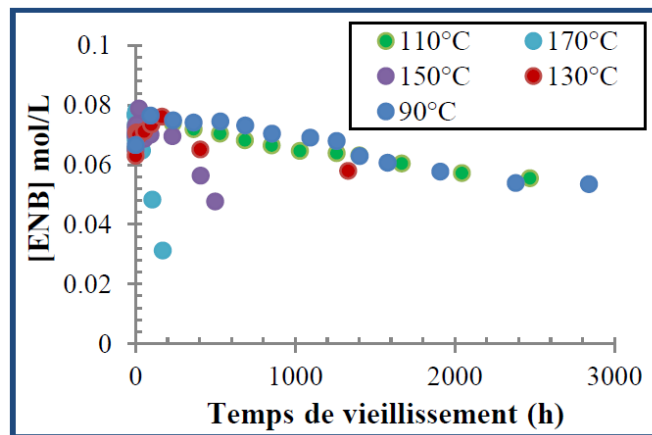


Figure 26 - Concentration des unités ENB d'un EPDM vulcanisé au soufre non chargé en fonction de la durée de vieillissement pour trois températures – Ben Hassine [4]

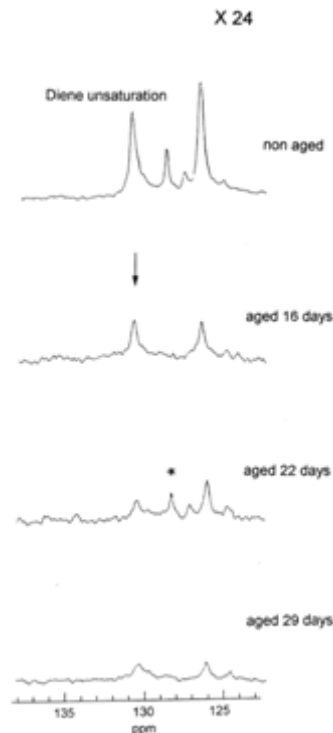


Figure 27 – Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  d'un EPDM (10% de cristallinité) non chargé, vieilli 13 jours à 200°C puis 16 jours à 270°C en absence d'oxygène – Palmas et al [6]

### 3.2.3 Profil d'oxydation

L'oxydation est contrôlée par la diffusion d'oxygène ainsi que par la vitesse des différentes réactions se produisant lors du vieillissement (décomposition, addition, transfert, etc). L'oxydation et son profil dans l'épaisseur de l'échantillon dépendent alors intégralement de la température à laquelle le vieillissement est effectué ainsi que la durée de celui-ci. L'augmentation de la température n'engendre pas seulement une hausse de la vitesse de formation des produits d'oxydation (Figure 28) mais aussi une modification de leur répartition dans l'épaisseur. A partir d'une certaine température, l'oxygène est consommé par les réactions d'oxydation avant d'avoir pu diffuser à travers l'échantillon, formant une concentration d'espèces oxydées en surface et laissant le centre de l'échantillon peu oxydé (Figure 29, Figure 30). La vitesse des réactions d'oxydation est alors supposée supérieure au taux de diffusion de l'oxygène dans l'échantillon [1]. A l'inverse aux températures les plus basses le profil d'oxydation est quasiment constant à travers l'épaisseur de l'échantillon.

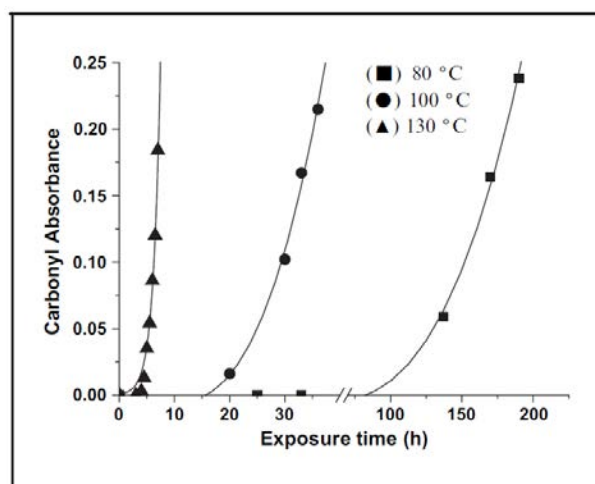


Figure 28 – Cinétique de formation des espèces carbonyles dans un film d'EPDM non chargé (100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) – Kumar et al [3]

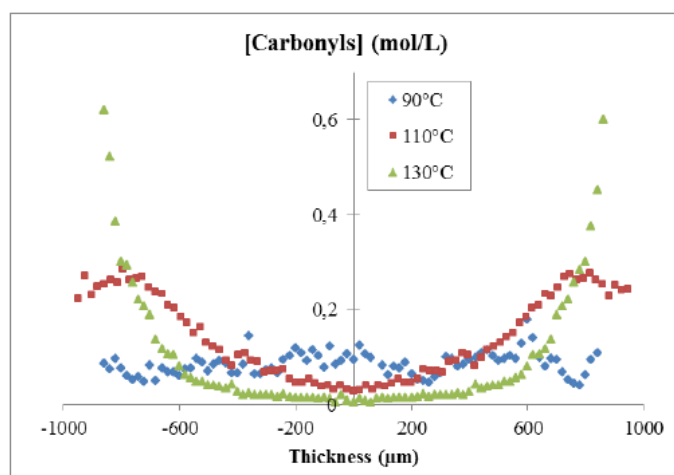


Figure 29 - Concentration de carbonyles d'un EPDM non chargé en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (le 0 correspond au centre) - Pour trois températures - Shabani [1]

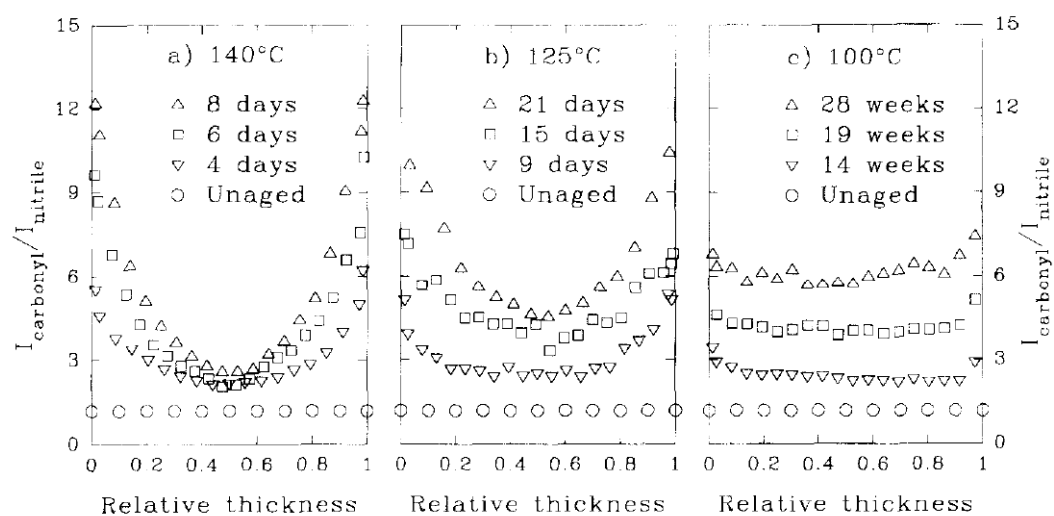


Figure 30 - Intensités relatives des espèces carbonyles en fonction de l'épaisseur de l'échantillon - Obtenues par mesures IR sur un nitrile non chargé vieilli à trois températures différentes– Celina et al [8]



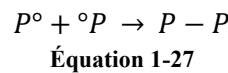
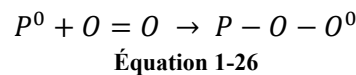
## 4. Dégradation d'élastomères induite par thermo-oxydation

---

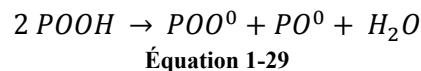
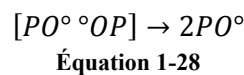
### 4.1 Scission de chaînes et réticulation

Dans la littérature traitant du vieillissement des polyoléfines, l'évolution des propriétés matériau est justifiée par l'un des deux phénomènes majeurs, à l'échelle macromoléculaire, se produisant lors de l'oxydation :

- La réticulation, i.e. la formation d'une liaison chimique entre deux chaînes, qui est la conséquence d'un réarrangement des macro radicaux s'effectuant afin d'obtenir des produits plus stables :



- La scission de chaîne, i.e. la rupture d'une chaîne dite active (c'est-à-dire réticulée à ses deux extrémités) en deux parties, appelées chacune chaînes pendantes :



Ces deux phénomènes se produisent simultanément dans le matériau au cours du vieillissement [38], mais seulement l'un des deux est supposé dominant et est utilisé pour justifier de l'évolution des propriétés du réseau. Trois techniques sont couramment utilisées dans la littérature pour évaluer la prédominance de la réticulation ou de la scission de chaînes :

- les mesures de gonflement, dont sont déduits le calcul du taux de gonflement (correspondant à la capacité du réseau à absorber du solvant), et le calcul de la fraction soluble (correspondant à la quantité de matière extraite de l'élastomère par le solvant) qui augmentent avec la scission de chaînes.

Ces résultats associés à la théorie de Flory-Rehner (pour les matériaux non chargés) ou de raus (pour les matériaux chargés) permettent d'obtenir la concentration moyenne de chaînes actives dans le réseau.

- l'essai de traction, dont les variations du module d'Young peuvent servir à estimer l'évolution de l'état du réseau : une augmentation du module étant la conséquence d'une réticulation dominante et une diminution la conséquence de chaînes majoritairement rompues. Dans le cas d'un élastomère non chargé, le module d'Young est directement lié au nombre de chaînes actives (modèle de Lake et thomas).
- la RMN, dont les mesures de temps de relaxation permettent d'évaluer la variation de mobilité du réseau au cours du vieillissement, cette dernière augmentant en cas de scission de chaînes et diminuant en cas de réticulation.

Toutefois ces techniques ne permettent pas de justifier ni de comprendre la dominance de ces mécanismes de dégradation, elles permettent seulement de constater et d'évaluer leur proportion, via l'évolution des propriétés du réseau, moyennée sur l'ensemble de l'échantillon.

## 4.2 Evolution des propriétés du réseau

Le vieillissement thermique engendre des réactions d'oxydation des monomères, produisant un réarrangement à l'échelle macromoléculaire, se traduisant par de la scission de chaîne et de la réticulation, et impactant les propriétés du réseau. L'analyse de l'évolution de ces propriétés permet de caractériser le vieillissement du matériau

Assink et *al* [7] ont cherché à déterminer l'impact d'un vieillissement thermique à 140°C sur un EPDM chargé, par RMN (Figure 31), en utilisant les variations du module d'Young (Figure 31), et par mesures de gonflement (Figure 32).

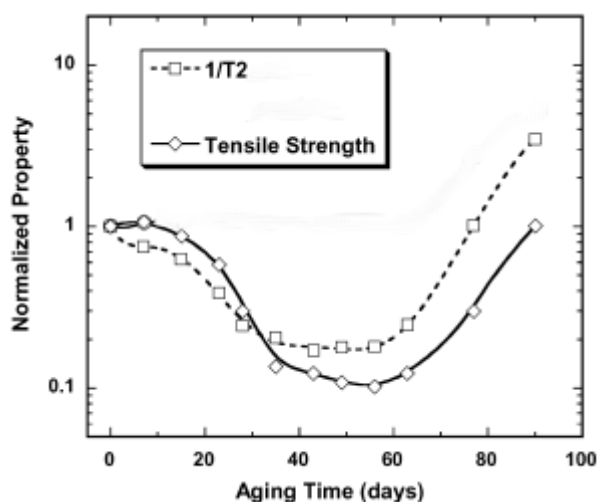


Figure 31 - Comparaison de l'inverse du temps de relaxation ( $T_2$ ) avec le module d'Young normalisé, en fonction de la durée de vieillissement d'un EPDM chargé vieilli à 140°C - Assink et al [7]

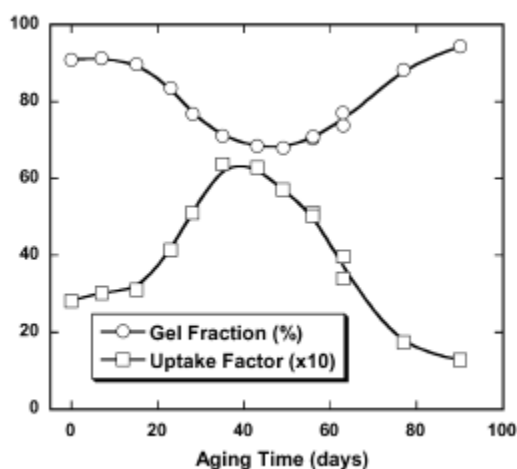


Figure 32 - Evolution du Gel fraction (rapport de la masse de l'échantillon séché sur la masse initiale) et du gonflement (rapport de la masse gonflée sur la masse séchée) en fonction de la durée du vieillissement d'un EPDM chargé (pas d'infos) vieilli à 140°C - Assink et al [7]

Les résultats des trois méthodes s'accordent à montrer que le matériau subit majoritairement de la scission de chaînes lors de la première moitié du vieillissement, puis de la réticulation : l'inverse du temps de relaxation ( $1/T_2$ ) et le module élastique diminuent puis augmentent au cours du vieillissement, et le taux de gonflement (nommé *uptake factor* dans la légende de la Figure 32) suit une évolution inverse.

Cette interprétation a également été faite par Palmas et al [6] à partir de mesures de RMN (Figure 33), effectuées sur un EPDM non chargé : l'inverse du temps de relaxation ( $1/T_2$ ) diminue puis augmente au cours du vieillissement, à l'inverse du "mobile phase ratio" ( $x$ ) représentatif de la mobilité des chaînes du réseau, ce qui est interprété comme une conséquence d'une scission de chaîne dominante, suivie d'une réticulation dominante.

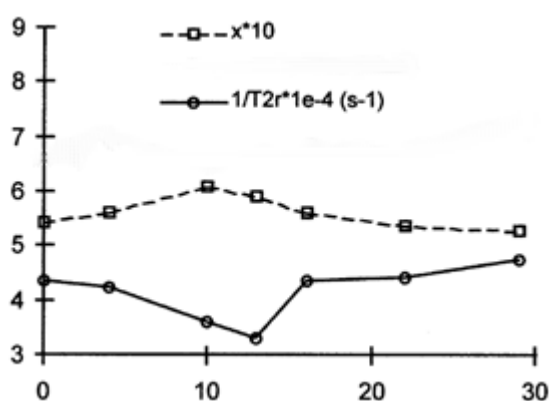


Figure 33 – Evolution de l'inverse du temps de relaxation ( $T_2$ ) et de  $x$  (paramètre représentatif de la mobilité du réseau) au cours du vieillissement d'un EPDM non chargé, vieilli 13 jours à 200°C puis 16 jours à 270°C en absence d'oxygène – Palmas et al [6]

Les mesures de gonflement (Figure 34) et le suivi de l'évolution du module d'Young (Figure 35) de l'étude de Shabani [1], réalisés sur un EPDM non chargé, montrent une prédominance de la scission de chaîne tout au long du vieillissement : la fraction soluble augmente, la concentration de chaînes actives (calculé à partir du taux de gonflement) et le module d'Young diminuent.

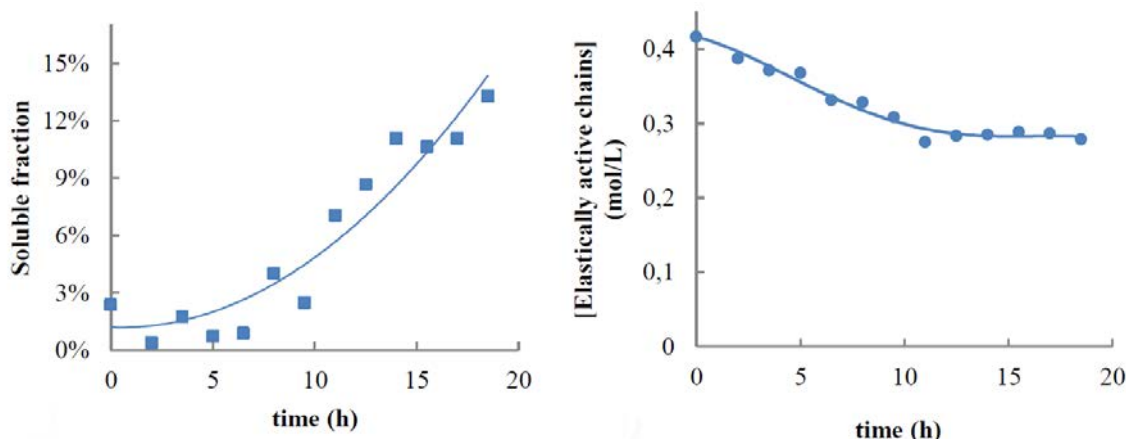
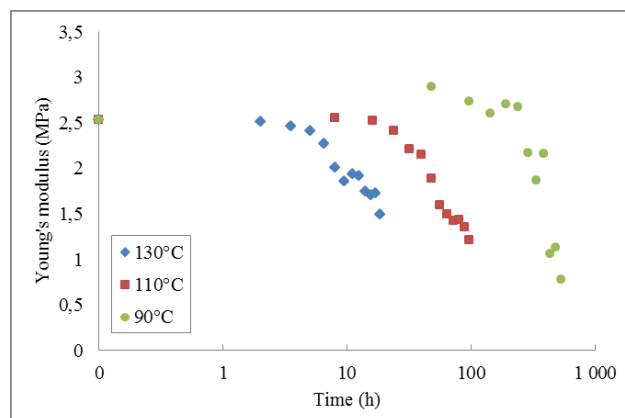
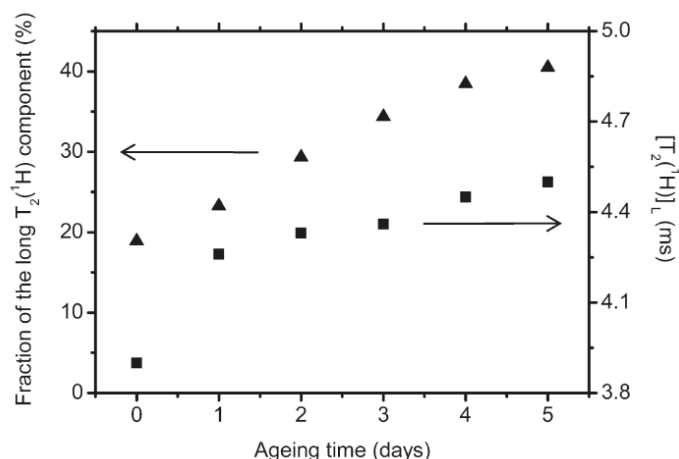


Figure 34 – Evolution de la fraction soluble et de la concentration de chaînes actives d'un EPDM (réticulé au peroxyde) non chargé en fonction de la durée de vieillissement – Shabani [1]



**Figure 35 – Evolution du module d'Young d'un EPDM (réticulé au peroxyde) non chargé en fonction de la durée de vieillissement - Pour trois températures - Shabani [1]**

La même interprétation a été faite à partir des mesures de RMN (Figure 36) de Gabrielle et *al* [34] sur un EPDM ayant des charges ATH : la dominance de la scission de chaînes tout au long du vieillissement est supposée à partir de la croissance du temps de relaxation ( $T_2$ ).



**Figure 36 – Evolution du temps de relaxation en fonction de la durée du vieillissement ( $T=80^\circ\text{C}$ ) d'un EPDM (78 mol% éthylène – 0.1 mol% ENB – réticulé au peroxyde) chargé ATH – Gabrielle et *al* [34]**

Même constat pour les mesures de gonflement de Ben Hassine [4] sur une gomme EPDM pure, ainsi que les variations de module d'Young de Clavreul et *al* [18] et de Basfar et *al* [27] respectivement sur un EPR et un EPDM, tous deux chargés au noir de carbone.

Enfin il est à noter qu'il existe un nombre très restreint de publications où l'oxydation thermique d'EPDM induit une réticulation du réseau tout au long du processus de vieillissement : Les mesures de gonflement de Younan et *al* [30] et Choi et *al* [26] effectuées sur des EPDM chargés au noir de carbone supposent que la réticulation prédomine lors de la dégradation. Même constat (obtenu par mesures de gonflement et module d'Young) pour les EPDM chargés et non chargés, vulcanisés au soufre, de l'étude de Ben Hassine [4].

Outre les variations des propriétés présentées dans les paragraphes précédents, d'autres paramètres représentatifs de l'état du réseau, dont l'évolution dans la littérature est moins systématiquement exploitée, peuvent être sources d'informations supplémentaires, ou corrélatives, de l'impact du vieillissement thermique sur l'élastomère.

Pour les vieillissements les plus longs il a été constaté une augmentation de la  $T_g$  ([29]), signe d'une diminution de la mobilité générale du réseau, pouvant provenir d'une augmentation de la densité de chaînes actives, ou être la conséquence d'importantes modifications du réseau à l'échelle du monomère telle qu'une augmentation de la densité du matériau, ce qui a été mis en évidence dans divers études [7, 18, 22, 33], et justifiée comme étant due à l'ajout de produits d'oxydation denses aux chaînes du réseau ainsi que la dissipation de produits volatiles peu denses au cours du vieillissement [33].

L'oxydation peut également avoir pour conséquence une diminution de la viscosité du matériau : Les mesures de DMA [3, 29, 31] montrent une décroissance des valeurs de  $\tan \delta$  (Figure 37) due à une rigidification du réseau qui pourrait provenir de la dominance de la réticulation de chaînes, également à l'origine d'un durcissement des contraintes de traction et une augmentation du module d'Young (Figure 38)

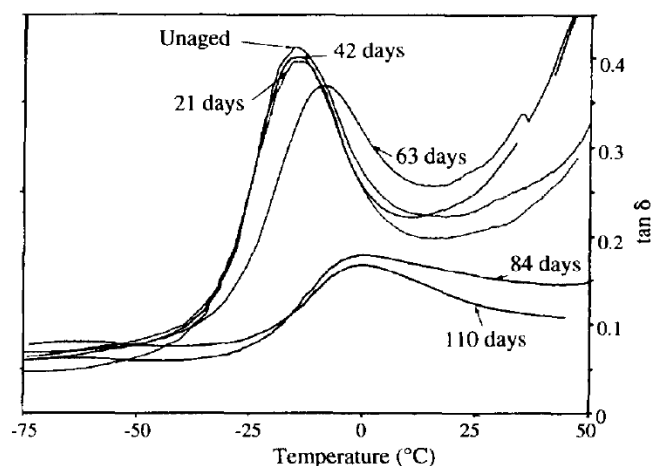


Figure 37 – Evolution de  $\tan \delta$  en fonction de la température de sollicitation (mesures de DMA combinant flexion et cisaillement sur des éprouvettes lanières – 1Hz – 3°/min) pour un EPDM (éthylène propylène hexadiène 1.4 terpolymère réticulé au peroxyde) non chargé, vieilli à 135°C – Chailan et al [29]

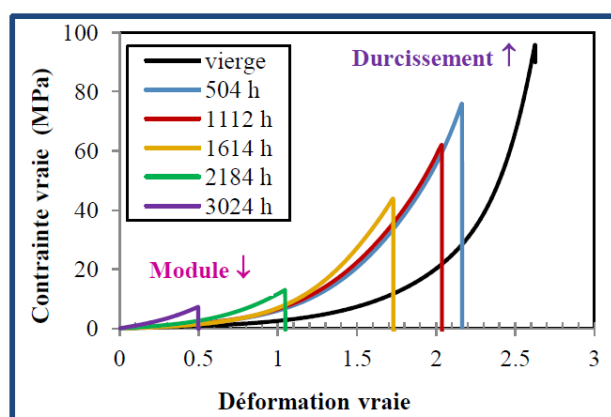
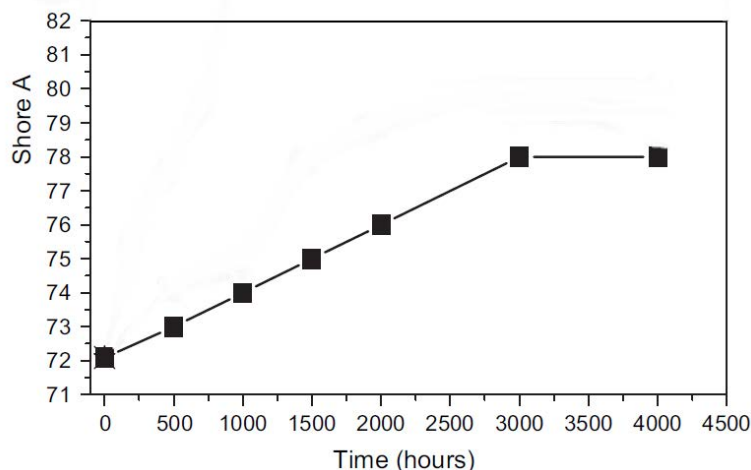


Figure 38 – Evolution des courbes de traction (éprouvettes haltères, sollicitées à  $0.001 \text{ s}^{-1}$ ) au cours d'un vieillissement à 130°C d'un EPDM chargé et vulcanisé au soufre - Ben Hassine [4]

Enfin des mesures de dureté [2, 28, 32] montrent une augmentation de celle-ci au cours du vieillissement (Figure 39). La réticulation, supposée à l'origine de cette augmentation, engendrerait une perte de mobilité des chaînes, qui aurait pour conséquence de ne plus leur permettre de se

déformer et/ou de modifier leur configuration lors de la sollicitation par le duromètre, provoquant une augmentation des contraintes dans la matière qui résulte en une augmentation des valeurs de dureté. Ce durcissement de la surface peut favoriser la formation de défauts pouvant engendrer une rupture prématurée.



**Figure 39 - Dureté en fonction de la durée de vieillissement (à 100°C) d'un EPDM (réticulé au peroxyde) chargé ATH – Tomer et al [2]**

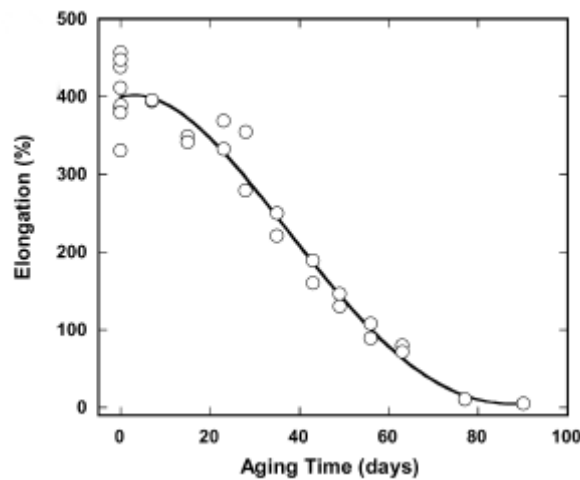
Le fait que les paramètres à l'origine de la prédominance de l'un des deux processus de dégradation du réseau, que sont la scission de chaînes et la réticulation, soient méconnus, et, que ces deux processus puissent se produire simultanément, rend incertaine la prédiction de l'évolution des propriétés du réseau : chacun des deux phénomènes ayant des conséquences opposées sur le matériau. La disparité des résultats et des interprétations au sein de la littérature, contribuant à cette incertitude, pourrait potentiellement trouver son origine dans la multitude de paramètres influant la dégradation du réseau, tels que la température et la durée de vieillissement, l'agent de réticulation, la proportion d'éthylène dans le copolymère, le type et la taille des charges, etc.

Un nombre conséquent de publications ont montré que le vieillissement thermique pouvait engendrer de la scission de chaîne ([1, 4, 18, 27, 34]). Mais la grande majorité a mis en évidence des modifications de propriétés qui sont justifiées par une augmentation du nombre de chaînes actives ([2, 3, 4, 26, 28, 29, 30, 31, 32]). Enfin, un nombre restreint de publications ([6, 7]) ont montré que l'oxydation se traduisait par de la scission de chaîne en début de vieillissement, puis de la réticulation.

### 4.3 Evolution des propriétés à la rupture

De très nombreuses études ([1, 4, 7, 16, 18, 21, 22, 23, 25, 28]) ont montrées que la déformation et la contrainte à la rupture diminuent au cours du vieillissement. Toutefois les seuls mécanismes de réticulation et scission de chaînes ne peuvent justifier cette décroissance : il est considéré qu'une augmentation du nombre de chaînes actives (i.e. réticulation) entraîne une rigidification du réseau, c.à.d. une augmentation de la contrainte pour un même niveau de déformation, et inversement dans le cas de rupture de chaînes (cf. modèle de Lake et Thomas). Or la déformation à la rupture diminue avec le vieillissement indépendamment de la dominance de la réticulation ou de la scission de chaînes dans le matériau. Par exemple Assink et al [7] ont montré que leur matériau subissait de la scission de chaînes puis de la réticulation (cf. paragraphe précédent) sans

que la décroissance de la déformation à la rupture au cours du vieillissement n'en soit altérée (Figure 40).



**Figure 40 - Déformation à la rupture en fonction de la durée de vieillissement d'un EPDM chargé (aucune précision supplémentaire) vieilli à 140°C – Vitesse de sollicitation : 12.7cm/min – Mesure par extensomètre – Assink et al [7]**

Dans le cas d'un élastomère soumis à de la traction, la rupture s'amorce à partir d'un défaut et se propage par leur coalescence ([35, 36, 37]). La déformation à la rupture, contrairement au module d'Young par exemple, est plus sensible à la présence de défauts qu'à l'état des chaînes du réseau. Cette diminution des propriétés à la rupture est donc plus représentative de la formation et la coalescence de défauts de diverse nature au cours du vieillissement que de la variation du nombre de chaînes actives. On reste tout de même bien conscient qu'une réticulation importante, ou une scission de chaînes importantes peuvent générer des défauts pouvant être à l'origine de la rupture de l'éprouvette, cependant ce n'est pas la dominance de l'un ou de l'autre au cours du vieillissement qui peut justifier de la décroissance de l'allongement à la rupture, mais plutôt le niveau de dégradation général du matériau dont le ratio de chaînes actives n'est pas nécessairement représentatif.

Toutefois il est à noter que certaines publications ([1, 18, 21]) ont montré en début de vieillissement une augmentation de la déformation à la rupture (Figure 41), qui serait due à l'augmentation de la flexibilité du réseau engendrée par la rupture de chaînes. Ces résultats laissent supposer que le ratio de chaînes actives piloterait l'allongement à la rupture pour des niveaux de dégradation faible seulement, et qu'ensuite la présence et l'accumulation de défauts seraient les seuls pilotes de l'évolution de l'allongement à la rupture. Toutefois, ces seuls résultats ne sont pas suffisants pour pouvoir confirmer cette hypothèse.

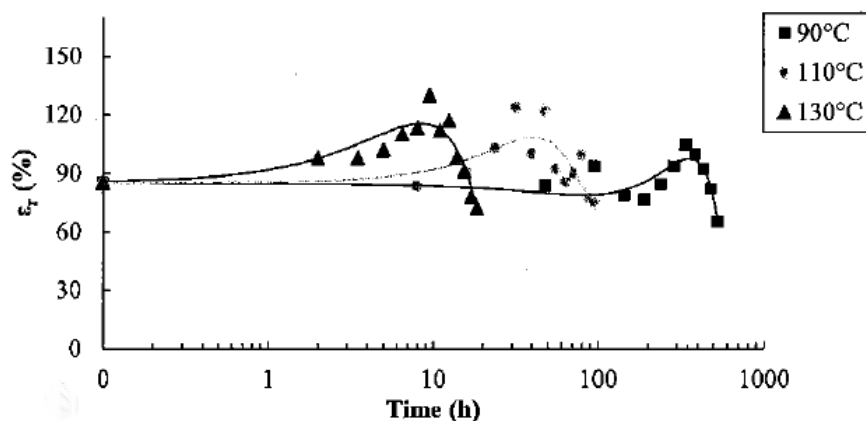


Figure 41 - Déformation à la rupture d'un EPDM (réticulé au peroxyde) non chargé en fonction de la durée de vieillissement – Shabani [1]

## 5. Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis de présenter les conséquences du vieillissement thermique des EPR aux différentes échelles du matériau, ainsi que des interprétations tentant de faire les liens entre elles :

- à l'échelle du monomère via un modèle cinétique simplifié des réactions d'oxydation, et la mise en évidence des produits d'oxydation caractéristiques du vieillissement, que sont les hydroxyles et les carbonyles.
- à l'échelle macromoléculaire par l'étude de la variation de la densité de chaînes actives.
- à l'échelle macroscopique en analysant l'évolution des propriétés du matériau.

Cette étude a permis de rassembler les outils de compréhension nécessaires pour pouvoir appréhender l'oxydation dans les élastomères, en présentant les résultats des techniques de caractérisation usuelles, ainsi que leurs interprétations. Toutefois, de par la disparité des résultats provenant de la littérature, ce chapitre bibliographique n'est pas suffisant pour prédire l'impact du vieillissement sur les différents mélanges étudiés dans la présente thèse, et en particulier l'évolution de l'allongement à la rupture qui est, pour rappel, la propriété sur laquelle est basé le critère de fin de vie des câbles. C'est ce constat qui a motivé l'étude de la résistance à la rupture des élastomères, ainsi que son évolution au cours du vieillissement.

## 6. Bibliographie

1. Shabani A., Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et chargées d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés, Thèse, 2013
2. Tomer N.S., Delor-Jestin F., Singh R.P., Lacoste J., Cross-linking assessment after accelerated ageing of ethylene propylene diene monomer rubber, *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007
3. Kumar A., Commereuc S., Verney V., Ageing of elastomers: a molecular approach based on rheological characterization, *Polymer Degradation and Stability* 85, 2004



4. Ben Hassine M., Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Thèse, 2013
5. Wang W., Qu B., Photo- and thermo-oxidative degradation of photocrosslinked ethylene-propylene-diene terpolymère, *Polymer Degradation and Stability* 81, 2003
6. Palmas P., Le Campion L., Bourgeoisat C., Martel L., Curing and thermal ageing of elastomers as studied by  $^1\text{H}$  broadband and  $^{13}\text{C}$  high-resolution solid-state NMR, *Polymer* 42, 2001
7. Assink R.A., Gillen K. T., Sanderson B., Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymère by H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples, *Polymer* 43, 2002
8. Celina M., Wise J., Ottesen D.K., Gillen K.T. et Clough R.L., Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 1998
9. Carlson D.J., Wiles D.M., *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.*, C14, 65, 1976
10. Bolland J.L., *Proc. Roy. Soc.*, A186, p.218, 1946
11. Tobolsky A. V., Metz D.J., Merosbian A.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 72, 1942, 1959
12. Ivanchenko P.A., Kharitonov V.V., Denisov Y.E.T., *Polym. Sci. USSR*, 11, pp.1840-1852, 1969
13. Colin X., Fayolle B., Audouin L., Verdu J., *Polym. Degrad. Stab.*, 80, pp.67-74, 2003
14. Rivaton A., Cambon S., Gardette J.L., Radiochemical ageing of EPDM elastomers. 3. Mechanism of Radiooxidation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 227, p. 357 – 368, 2005
15. Khelidj N., Collin X., Audouin L., Verdu J., Monchy-Leroy C., Prunier V., Oxydation of polyethylene under irradiation at low temperature and low dose rate. Part II. Low temperature thermal oxidation. *Polymer Degradation and Stability*, 2006
16. Delor F., Barrois-Oudin N., Duteurtre X., Cardinet C., Lemaire J. et Lacoste J., Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 1998
17. Ghosh P., Chattopadhyay B., Sen A. K., Thermal and oxidative degradation of PE-EPDM blends vulcanized differently using sulfur accelerator systems, *Eur. Polym. J.*, 1996
18. Clavreul R, Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997
19. Fayolle B., Collin X., Audouin L, Verdu J., Mechanism of degradation induced embrittlement in polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 2007
20. Mostafa A., Abouel-Kasem A., Bayoumi M.R., El-Sebaie M.G., The influence of CB loading on thermal aging resistance of SBR and NBR rubber compounds under different aging temperature, *Material and Design* 30, 2009
21. Hsu Y.T., Chang-Liao K.S., Wang T.K., Kuo C.T., Correlation between mechanical and electrical properties for assessing the degradation of ethylene propylene rubber cables used in nuclear power plant. *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007
22. Gillen K. T., Bernstein R., Clough R. L., Celina M., Lifetime predictions for semi-crystalline cable insulation materials: I. Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials. *Polymer Degradation and Stability*, 2006
23. Ito M., Degradation of elastomers by heat and/or radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 265, 2007
24. Woo C. S., Park H. S., Useful lifetime prediction of rubber component, *Engineering Failure Analysis* 18, 2011
25. Zhang J., Yao Y-Z, Li L., Zhou N-L., Huang Y-X., Ma Z-M., Shen J., Thermooxidative aging and kinetics of the thermooxidative degradation of EPDM terpolymer-graft Maleic anhydride/Calcium carbonate composites, *Journal of applied polymer science* 103, 2007

26. Choi S-S, Kim J-C, Woo C-S, Accelerated thermal aging Behaviors of EPDM and NBR vulcanizates, Bull. Korean Chem. Soc. Vol.27, No.6, 2006
27. Basfar A.A., Abdel-Aziz M.M., Mofti S., Accelerated aging and stabilization of radiation-vulcanized EPDM rubber, radiation Physics and Chemistry 57, 2000
28. Ekelund M., Fantoni P.F., Gedde U.W., Thermal ageing assessment of EPDM-chlorosulfonated polyethylene insulated cables using line resonance analysis (LIRA), Polymer Testing 30, 2011
29. Chailan J.-F., Boiteux G., Chauchard J., Pinel B., Seytre G., Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene-propylene diene monomer (EPDM) compounds, Polymer Degradation and Stability 47, 1995
30. Younan A.F., Choneim A.M., Tawfik A.A.A., Abd-El-Nour K.N., Electrical and physical properties of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber loaded with semi-reinforcing furnace black, Polymer Degradation and Stability 49, 1995
31. Delor-Jestin F., Lacoste J., Barrois-Oudin N., Cardinet C., Lemaitre J., Photo-thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications. Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, Polymer Degradation and Stability 67, 2000
32. Anandakumaran K., Stonkus D.J., Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation, Polymer engineering and science vol. 32, No. 18, 1992
33. Sun Y., Luo S., Watkins K., Wong., Electrical approach to monitor the thermal oxidation aging of carbon black filled ethylene propylene rubber, Polymer Degradation and Stability 86, 2004
34. Gabrielle B., Lorthioir C., Lauprêtre F., Thermal aging of interfacial polymer chains in ethylene-propylene-diene terpolymer/aluminium hydroxide composites: Solid-state NMR study, J. of Physical Chemistry, 115, 12392-12400, 2011
35. Gent A. N., Fracture, an advanced treatise vol 7, Academic Press, 1972
36. Gent A. N., Science and technology of rubber, p419, Academic Press, 1978
37. Eirich F. R., Smith T.L., Fracture, an advanced treatise vol 7, p.612, Academic Press, 1972
38. Gent A. N., Engineering with rubber, Hanser, 2012

---

# **CHAPITRE I – Bibliographie**

## **Partie C - Propagation de fissure dans les élastomères**

---

### **1. Introduction**

---

La fissuration est une approche spécifique de la mécanique de la rupture, qui se focalise sur l'étude de la propagation d'une fissure suite à l'application d'une sollicitation mécanique. La fissure étant initialement présente dans le matériau, le processus d'initiation n'est généralement pas considéré par cette approche.

L'étude de la propagation d'une fissure permet d'apporter des informations sur la résistance mécanique d'un matériau, supplémentaires ou complémentaires à celles fournies par les essais mécaniques conventionnels : évaluation de la contrainte et de l'énergie de rupture, estimation de la durée de vie d'une pièce soumise à un chargement en fatigue, estimation du caractère dissipatif, caractérisation de la (micro) structure du matériau par des paramètres spécifiques,...

Dans l'étude de la fissuration, il a été distingué l'approche théorique de l'approche expérimentale car, au-delà de la définition des fondements de la mécanique de la rupture et des conditions nécessaires à la propagation qui leurs sont communes, ces deux approches n'ont pas été développées dans le même cadre d'hypothèses, ni pour les mêmes applications. Cela a conduit à ce que l'étude théorique soit utilisée de manière minoritaire comparativement aux méthodes expérimentales : Les calculs locaux des champs de contraintes en pointe de fissure sont complexes et les hypothèses nécessaires à l'obtention de résultats sont restrictives, malgré l'utilisation de méthodes numériques. De plus les modèles de prédiction peinent à coupler les nombreux mécanismes complexes intervenant lors de la fissuration (endommagement, grandes déformations, viscoélasticité). Bien qu'également soumise à de nombreuses hypothèses et simplifications, l'approche expérimentale est la plus utilisée pour étudier la propagation de fissure. Cela provient de sa relative simplicité de réalisation et de la pertinence des résultats obtenues [11 à 14].

Ce chapitre bibliographique se concentre sur la définition du cadre théorique de la rupture et son application expérimentale, puis sur l'étude de la propagation de fissure dans les élastomères ne cristallisant pas sous contrainte.

## 2. Principes théoriques de la fissuration

---

### 2.1 Définition

L'approche théorique de la fissuration est basée le bilan d'énergie d'un solide comportant une fissure, dont la propagation entraîne une diminution de l'énergie du système [10 à 15, 17, 24].

En considérant l'énergie apportée par un travail mécanique extérieur  $U_m$  comme étant la somme de l'énergie stockée  $U_s$  (i.e. énergie potentielle), de l'énergie dissipée  $U_d$ , et de l'énergie cinétique  $U_c$ , l'agrandissement de la surface fissurée ( $\partial A$ ) du système considéré s'exprime par l'inégalité suivante :

$$\frac{\partial U_m}{\partial A} = \frac{\partial U_s}{\partial A} + \frac{\partial U_d}{\partial A} + \frac{\partial U_c}{\partial A} < 0$$

Équation 1-30

Le terme  $\frac{\partial U_d}{\partial A}$  représentant l'énergie dissipée lors de la propagation de la fissure, il a alors été défini l'énergie par unité de surface nécessaire pour propager la fissure, nommé le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$ , tel que :

$$G_c = \frac{\partial U_d}{\partial A}$$

Équation 1-31

De plus à partir du bilan d'énergie, le travail nécessaire à fournir à l'éprouvette pour accroître la surface entaillée de  $\partial A$ , nommé le taux de restitution d'énergie  $G$ , a été défini comme étant la variation de l'énergie mécanique et de l'énergie stockée :

$$G = \frac{\partial U_m}{\partial A} - \frac{\partial U_s}{\partial A}$$

Équation 1-32

Le taux de restitution d'énergie correspond à l'énergie élastique que le système restitue à l'extérieur lors de la propagation de la fissure d'une surface  $\partial A$ .

Le bilan d'énergie (Équation 1-30) devient alors :

$$G - G_c = \frac{\partial U_c}{\partial A}$$

Équation 1-33

A l'équilibre :

$$G = G_c$$

Équation 1-34

La condition nécessaire à la propagation de la fissure est que l'énergie cinétique soit non nulle. Sa dérivé doit donc être supérieur à zéro :

$$\frac{\partial U_c}{\partial A} > 0$$

Équation 1-35

Équation 1-33 devient alors :

$$G - G_c > 0$$

$$G > G_c$$

Équation 1-36

Le critère de propagation de fissure à une vitesse non nulle s'exprime alors par le taux de restitution d'énergie  $G$  soit supérieur à la résistance du matériau à la propagation de la fissure  $G_c$ .

## 2.2 Travaux majeurs

De nombreuses études de fissuration ont cherché à théoriser ces principes par différents moyens afin d'établir une formalisation et une modélisation du taux de restitution d'énergie, par l'utilisation d'hypothèses et simplifications adaptées au système étudié :

Par exemple, dans le but d'estimer la contrainte de rupture d'un matériau fragile élastique contenant une fissure elliptique, Griffith [17] a exprimé la diminution de l'énergie potentielle qu'entraîne la création de l'entaille, en considérant l'énergie libre des surfaces formées par la fissure. Il exprime la diminution d'énergie du système de la manière suivante :

$$W - U_{surface}$$

Avec  $U_{surface} = 4\gamma c$

$W$  la densité d'énergie de déformation,  $U_{surface}$  l'énergie libre de la surface de l'entaille,  $\gamma$  la tension de surface de l'entaille et  $c$  la longueur de la fissure.

La condition de propagation de la fissure est la suivante :

$$\frac{\partial (W - U_{surface})}{\partial c} = 0$$

Équation 1-37

$$\frac{\partial W}{\partial c} = 4\gamma$$

Équation 1-38

Selon la définition donnée précédemment,  $\frac{\partial W}{\partial c}$  correspond au taux de restitution d'énergie critique  $G_c$ .

Irwin [20] reprit la théorie de Griffith à laquelle il ajouta un paramètre dissipatif à l'expression de l'énergie libre de surface d'une entaille (de forme quelconque) afin de prendre en compte la présence d'une zone dissipative en pointe de fissure dans les matériaux ductiles (métaux), tout en conservant l'hypothèse de l'élasticité linéaire du matériau (i.e. dissipation viscoélastique et viscoplastique nulles). Il définit ainsi un taux de restitution d'énergie élastique  $G$ , égale à la diminution de l'énergie potentielle du système lors de la propagation de la fissure à déplacement constant :

$$G = - \frac{\partial U_{pot}}{\partial A} \Big|_u$$

**Équation 1-39**

Avec  $U_{pot}$  l'énergie potentielle,  $\partial A$  la variation d'aire fissurée

Il est possible de retrouver cette expression de  $G$  de [20] à partir du bilan d'énergie précédent (Équation 1-30), en faisant l'hypothèse que l'énergie cinétique est négligée (hypothèse héritée des matériaux fragiles aux déformations extrêmement faibles) :

$$\frac{\partial U_s}{\partial A} + \frac{\partial U_d}{\partial A} < 0$$

**Équation 1-40**

La condition pour la fissure se propage s'exprime alors de la manière suivante :

$$-\frac{\partial U_s}{\partial A} > \frac{\partial U_d}{\partial A}$$

**Équation 1-41**

Le critère de propagation ayant été défini précédemment par l'inéquation :

$$G > G_c$$

**Équation 1-42**

On retrouve ainsi l'expression du taux de restitution d'énergie élastique de [20] :

$$G = - \frac{\partial U_s}{\partial A}$$

**Équation 1-43**

Rice [21] généralise le calcul du taux de restitution d'énergie au matériau élastique non linéaire en petites déformations, en définissant l'intégrale, sur le contour de fissure, de l'énergie potentielle, qui est égale à la différence entre la densité d'énergie de déformation et le travail des forces extérieures :

$$J = \int_{\Gamma} (W dy - T_{ij} \frac{\partial u_i}{\partial x} ds)$$

**Équation 1-44**

Avec  $W$  la densité d'énergie de déformation,  $T$  le tenseur des contraintes de Cauchy,  $u$  le vecteur déplacement,  $x$  l'axe horizontal,  $y$  l'axe vertical selon lequel la sollicitation est appliquée et  $\Gamma$  le contour de la fissure.

A partir du cadre théorique définissant les conditions de propagation et des bilans énergétiques de systèmes fissurés simplifiés, des outils spécifiques et des méthodes pratiques de l'étude de la propagation de fissure dans les élastomères ont été développés.

## 3. Approche expérimentale de la fissuration des élastomères

---

### 3.1 Définition

L'approche expérimentale de la fissuration consiste à mesurer la vitesse de propagation de fissure en fonction du taux restitution d'énergie, i.e. en fonction de l'énergie élastique apportée à l'éprouvette de manière mécanique. Suivant la définition de Rivlin et Thomas [11], le taux de restitution d'énergie est égal à la diminution de l'énergie élastique  $\partial U_{elast}$  stockée dans l'éprouvette lorsque sa surface entaillée augmente de  $\partial A$ , conséquence d'un déplacement imposé  $u$ .

$$G = - \frac{\partial U_{elast}}{\partial A} \Big|_u$$

Équation 1-45

Bien que défini dans le cadre d'un matériau élastique, car développé à partir des travaux de Griffith [17] portant sur la fissuration des matériaux fragiles, cette expression a été utilisée pour étudier la fissuration des élastomères. Malgré cette simplification, l'efficacité et la pertinence de cette approche ont été confirmés dans de nombreux articles [11 à 14, 7, 8], faisant de cette méthode un standard, car elle est associée à des géométries d'éprouvettes pour lesquelles la vitesse de propagation de fissure dépend uniquement du taux de restitution d'énergie :  $G$  est ainsi le seul paramètre à piloter la fissuration. De plus ces géométries spécifiques rendent la mesure et le calcul de  $G$  simples à réaliser.

### 3.2 Géométries standards

Sur la Figure 42 sont représentées les cinq géométries spécifiques à l'étude de la propagation de fissures les plus utilisées, dont les résultats sont très similaires pour un même matériau [1 à 6] :

- pour une vitesse de fissuration donnée le taux de restitution d'énergie est le même d'une géométrie à une autre, en essai monotone (Figure 43) et en fatigue (Figure 44).
- Le taux de restitution d'énergie critique est identique d'une géométrie à une autre. Il a ainsi été considéré que  $G_c$  est une propriété intrinsèque au matériau [1 à 6].

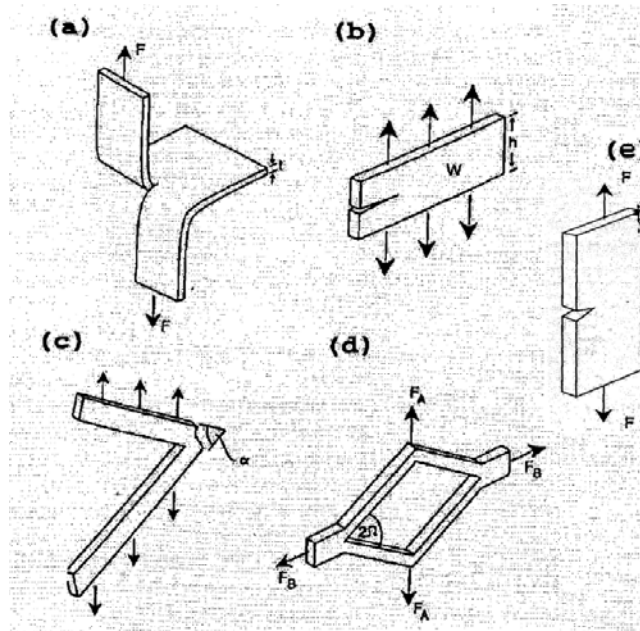


Figure 42 – Cinq géométries les plus utilisées en fissuration – a : éprouvette pantalon, b : éprouvette cisaillement pur, c : éprouvette « angled », d : éprouvette « split », e : éprouvette lanière – Lake [10]

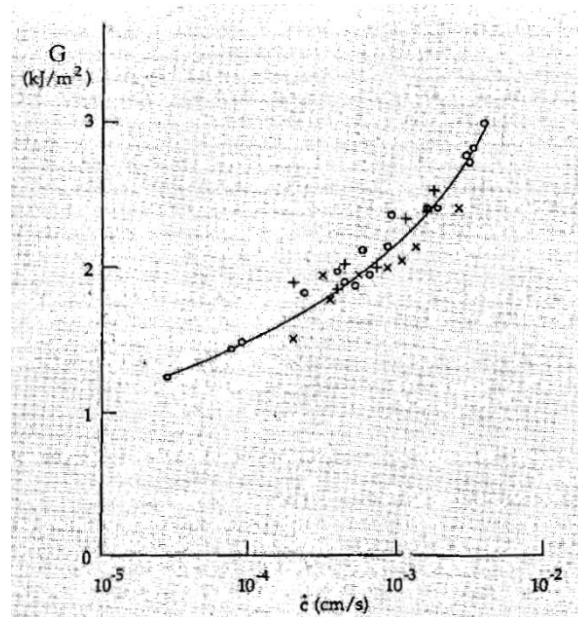


Figure 43 – Evolution de la vitesse de fissuration en fonction du taux de restitution d'énergie appliqué à un SBR vulcanisé, non chargé – x : éprouvettes pantalon, + : éprouvettes cisaillement pur, O : éprouvettes « split » - Lake [10]



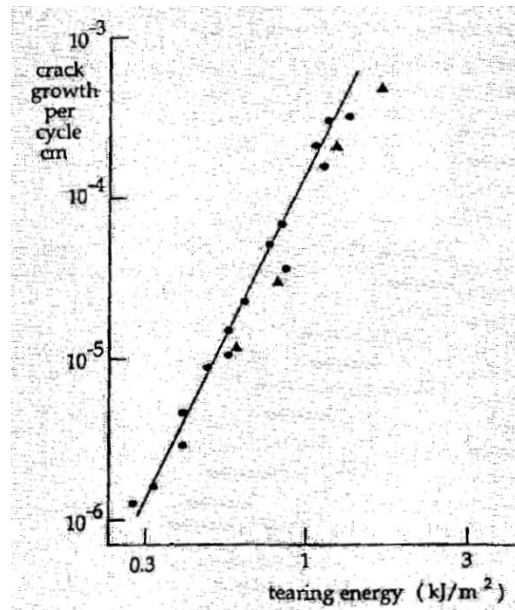


Figure 44 - Evolution du taux de restitution d'énergie en fonction de la vitesse de fissuration d'un SBR vulcanisé, non chargé, sollicité en fatigue – ▲ : éprouvettes cisaillement pur, ● : éprouvettes lanières - Lake [10]

L'expression du taux de restitution d'énergie est spécifique à chacune des géométries, car pour une même sollicitation de traction le champ de contrainte dans le matériau dépend de la structure de l'éprouvette, de même que le mode de propagation de la fissure (Figure 45) :

Ainsi, dans une éprouvette pantalon sollicitée en traction se développera un champ de contrainte complexe, propageant la fissure en mode 3. Dans le cas d'une éprouvette lanière ou cisaillement pur la propagation se fera en mode 1, pour un champ de contrainte de traction dans la première ou de cisaillement dans la seconde.

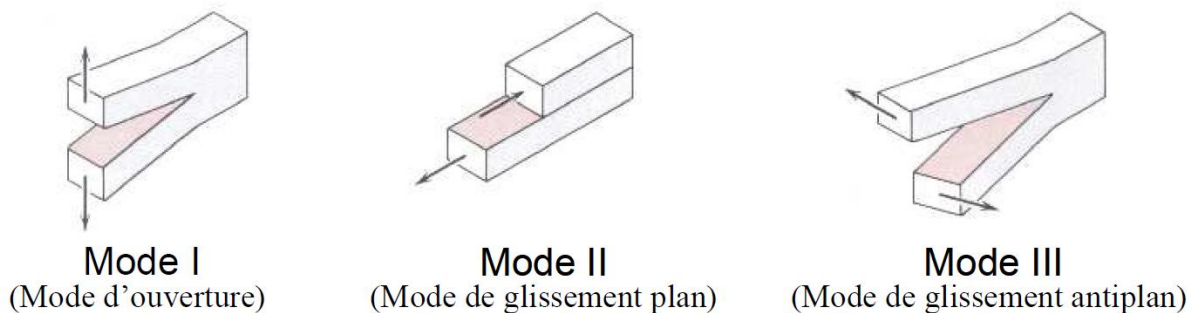


Figure 45 – Modes de propagation de fissure – Mzabi [18]

Dans la présente thèse, seule la géométrie de cisaillement pur (PS, pour *Pure-Shear*) sera utilisée, car elle fournit une bonne reproductibilité des résultats de par le fait que le  $G$  appliqué et la vitesse de propagation sont constants et indépendants de la longueur de l'entaille [1 à 6]. De plus, loin de la fissure et des bords le champ de contrainte de cisaillement pur peut être considéré comme homogène, rendant la détermination du taux de restitution d'énergie simple.

On se propose ici de détailler le calcul de  $G$  dans une éprouvette PS entaillée, composée d'un matériau élastique linéaire isotrope homogène, d'une épaisseur  $e$ , d'une hauteur  $h$  et d'une longueur  $L$ , sollicitée en traction suivant sa hauteur.

Dans une éprouvette PS entaillée, trois zones peuvent être distinguées suivant leur état de contrainte (Figure 46.a) :

- La zone I contient les deux-tiers de la fissure, par conséquent la déformation  $y$  est maximale et la contrainte considérée négligeable (zone supposée au repos).
- La zone II contient la pointe de la fissure, provoquant un champ de contrainte complexe.
- La zone III est suffisamment éloignée de la fissure pour que son influence soit négligée. Cette partie de l'échantillon est en cisaillement pur (sauf en bordure).

La propagation de la fissure d'une longueur  $dc$  entraîne un agrandissement de la zone I d'une longueur  $dc$ , le décalage de la zone II d'une longueur  $dc$  (qui conserve sa dimension initiale  $L_{II}$ ), et un rétrécissement de la zone III d'une longueur  $dc$  (Figure 46.b).

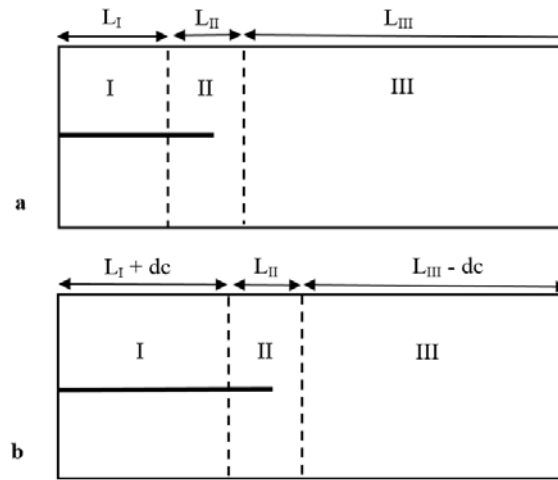


Figure 46 – Epruvettes PS entaillée, avant propagation (schéma a) et après propagation (schéma b) de la fissure d'une longueur  $dc$

On cherche à déterminer le taux de restitution d'énergie nécessaire à la propagation de la fissure d'une longueur  $dc$ , suivant l'expression définie par [11] précédemment :

$$G = - \left. \frac{\partial U_{elast}}{\partial A} \right|_u$$

Équation 1-46

L'énergie élastique, i.e. potentielle, peut s'exprimer comme la somme des énergies de chacune des trois zones :

$$U_{elast} = U_I + U_{II} + U_{III}$$

Équation 1-47

De plus, l'énergie potentielle élastique est égale à l'intégrale volumique de la densité d'énergie de déformation  $W$  :

$$U_{elast} = \int W dV$$

Équation 1-48

Et la densité d'énergie de déformation  $W$  est égale à l'intégrale de la contrainte par la déformation :

$$W = \int \sigma d\varepsilon$$

**Équation 1-49**

La zone I étant considéré au repos sa contrainte est supposée nulle, son énergie de déformation et son énergie élastique sont donc nulles aussi :

$$U_I = 0$$

**Équation 1-50**

La variation de volume de la zone II étant nulle, son énergie élastique est nulle également :

$$U_{II} = \int W_{II} dV = \int_{L_{II}}^{L_{II}} W_{II} h e dL = 0$$

**Équation 1-51**

Pour la zone III :

$$U_{III} = \int W_{III} dV = \int_{L_{III}}^{L_{III}-dc} W_{III} h e dL = -W_{III} h e dc$$

**Équation 1-52**

On obtient ainsi une expression de l'énergie élastique :

$$U_{élast} = -W_{III} h e dc$$

**Équation 1-53**

Si on considère une propagation de fissure droite, i.e. se propageant de manière rectiligne, le taux de restitution d'énergie peut alors être exprimé de la manière suivante :

$$G = - \left. \frac{\partial U_{élast}}{\partial A} \right|_u = - \frac{1}{e} \left. \frac{\partial U_{élast}}{\partial c} \right|_u$$

**Équation 1-54**

On obtient alors l'expression du taux de restitution d'énergie d'une éprouvette PS :

$$G = W_{III} h$$

**Équation 1-55**

Comme cela a été écrit précédemment, la densité d'énergie de déformation  $W$  est déterminée par la formule suivante :

$$W = \int \sigma d\varepsilon$$

**Équation 1-56**

C'est-à-dire égale à l'aire sous la courbe contrainte déformation. Dans le cas d'essais cycliques, on privilégiera la méthode qui consiste à déterminer  $W$  à partir de l'aire sous la courbe de décharge (voir [16]) plutôt que sous la courbe de charge, afin de ne pas comptabiliser l'hystérèse de Mullins dans la valeur de  $T$ , dans le but de respecter au mieux l'hypothèse d'élasticité (Figure 47).

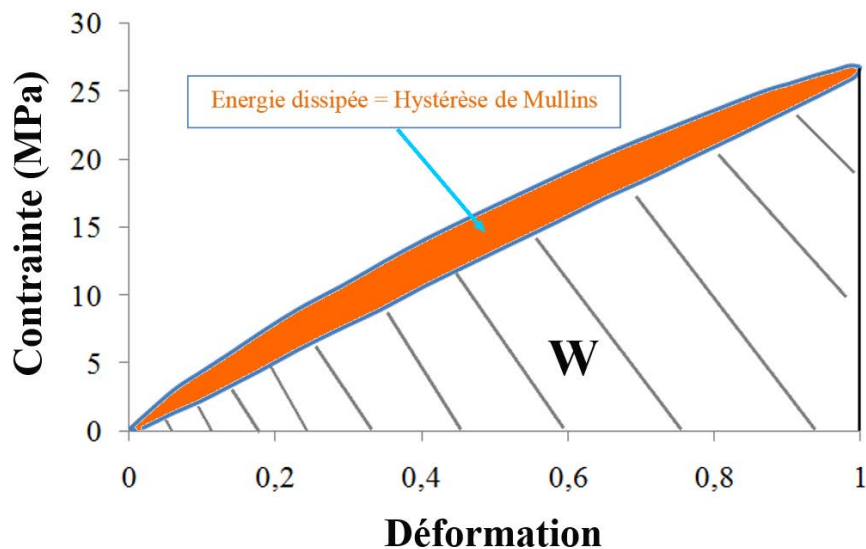


Figure 47 – Courbe contrainte-déformation d’une éprouvette PS composé d’un EPDM non chargé, sollicitée en traction cyclique à 2Hz

### 3.3 Types d’essais de fissuration

Deux types d’essais de fissuration peuvent être réalisés :

- Des essais monotones, consistant à solliciter à vitesse constante une éprouvette. Ces essais permettent de déterminer le taux de restitution d’énergie critique  $G_c$ .
- Des essais de fatigue, au cours desquels une éprouvette entaillée est sollicitée à de faibles amplitudes de manière cyclique. Ces essais permettent de mesurer la vitesse de propagation de fissure par cycle en fonction du taux de restitution d’énergie appliquée.

## 4. Etudes expérimentales de la propagation de fissure dans les élastomères

L’approche expérimentale de la fissuration des élastomères est basée sur la mesure de la vitesse de propagation de fissure en fonction du taux de restitution d’énergie, des paramètres d’essais et des caractéristiques du matériau considéré.

Dans la littérature la quasi-totalité des résultats expérimentaux portant sur la fissuration des élastomères proviennent d’essais réalisés avec du caoutchouc naturel (NR) et du copolymère de styrène-butadiène (SBR), car tous deux sont utilisés pour leur résistance mécanique dans des applications susceptibles d’engendrer un phénomène de fissuration. Cependant la cristallisation sous contrainte du NR entraîne des variations de structures impactant la propagation de fissure, ne se produisant pas au sein des EPDM. Cette étude bibliographique s’est donc limitée aux résultats portant sur des élastomères ne cristallisant pas sous contrainte, tel que le SBR, afin d’étudier des matériaux dont les mécanismes de fissuration s’approchent de ceux de l’EPDM.

## 4.1 Influence de la dissipation visqueuse

Le comportement à la fissuration des élastomères est directement lié à leurs propriétés visqueuses, ainsi qu'au caractère dissipatif des essais qui leurs sont appliqués [10].

Une augmentation de la dissipation visqueuse entraîne une augmentation de la résistance à la fissuration, qui se traduit par une augmentation du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  (car celui-ci est équivalent à une quantité d'énergie dissipée), ainsi qu'une diminution de la vitesse de fissuration pour un taux de restitution d'énergie donné.

Cette dépendance a été en particulier soulignée par Tsunoda et al [1], en traction monotone, et par Cho et al [2], en fatigue, par le biais d'essais de traction sur des éprouvettes de SBR, de géométrie pantalon et Pure-Shear. Les échantillons ont été gonflés, avant essai, à l'aide d'un solvant afin de diminuer la viscosité du matériau : Le solvant diminuant les frottements entre les chaînes du réseau, la dissipation visqueuse diminue avec la quantité de solvant absorbée par l'éprouvette.

Les résultats publiés par Tsunoda et al [1] montrent une augmentation du taux de restitution d'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure  $G_c$  lors de l'augmentation du module de perte, module qui est représentatif du caractère dissipatif du matériau (Figure 48) : La diminution du caractère dissipatif du matériau par ajout de solvant entraîne, de façon analogue, une diminution de la résistance à la propagation.

Les résultats publiés par Cho et al [2] montrent une augmentation de la vitesse moyenne de propagation de fissure par cycle après l'ajout de solvant, pour un taux de restitution d'énergie identique (Figure 49) : la diminution de la dissipation par l'ajout de solvant provoque de fait une diminution de la résistance à la fissuration.

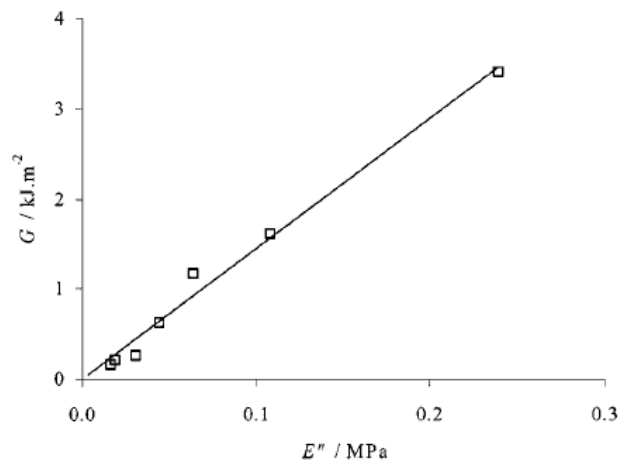


Figure 48 – Evolution du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  en fonction du module de perte d'un SBR (5phr oxyde de zinc) – Eprouvettes pantalon sollicitées à  $7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  gonflées au Dibutyl adipate – Tsunoda et al [1]

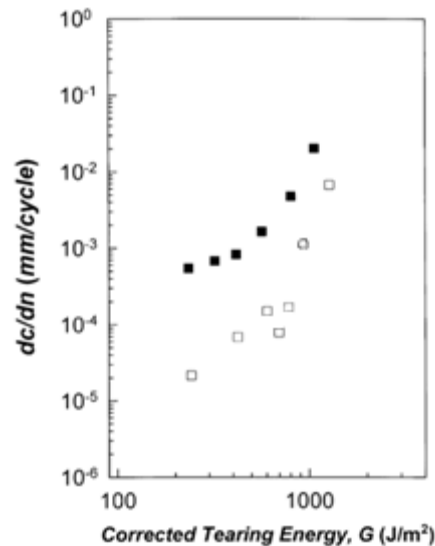


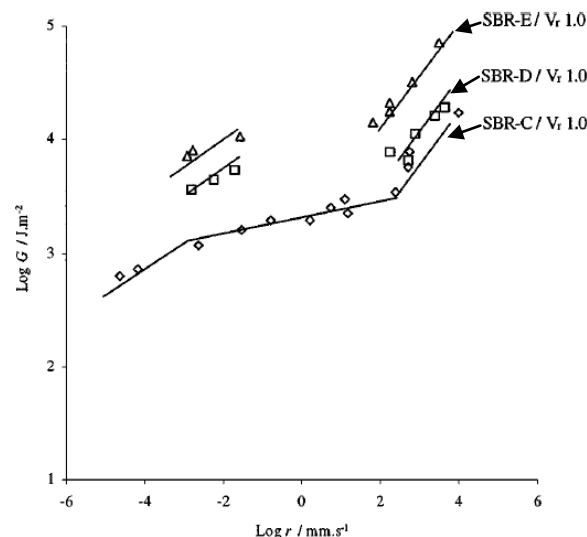
Figure 49 - Evolution de la vitesse de propagation de fissure en fonction du taux de restitution d'énergie d'un SBR non chargé – Eprouvettes PS ( $e=1.8\text{mm}$ ) sollicitées à  $10\text{mm/min}$  – Carrés vides : sec, Carrés noirs : gonflé – Cho et al [2]

## 4.2 Influence de la composition du matériau

La relation liant le caractère dissipatif du matériau avec sa résistance à la fissuration mène à considérer l'influence des charges et de la réticulation sur la propagation de fissures. En effet, l'augmentation de la quantité de charges et de la masse molaire entre nœuds de réticulation engendre une augmentation du caractère dissipatif du matériau, et par conséquent une augmentation de la résistance à la propagation de fissure.

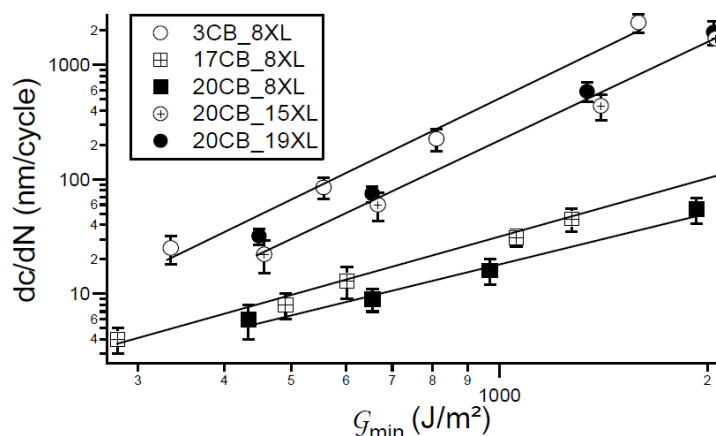
Les mesures de propagation de fissure en traction monotone de Tsunoda et al [1], et de traction cyclique de Mzabi [18], faites sur des éprouvettes PS entaillée de SBR non chargés et chargés avec du noir de carbone, illustrent le fait que l'ajout de charges entraîne une augmentation de la résistance à la fissuration :

La Figure 50 montre que l'augmentation du taux de charge entraîne une augmentation du taux de restitution d'énergie nécessaire à la propagation d'une fissure  $G_c$ , i.e. une augmentation de la résistance à la fissuration.



**Figure 50 - Evolution du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  en fonction de la vitesse de fissuration d'éprouvettes PS composées de SBR non chargé (SBR-C  $\diamond$ ), chargé à 10phr (SBR-D  $\square$ ) et à 50phr (SBR-E  $\Delta$ ) de noir de carbone – Tsunoda et al [1]**

La Figure 51 montre que l'augmentation du taux de charge entraine une diminution de la vitesse de propagation de fissures pour un taux de restitution d'énergie donné. Les charges entrainent une augmentation de la résistance à la fissuration.



**Figure 51 – Evolution de la vitesse de propagation de fissure par cycle en fonction du taux de restitution d'énergie, obtenue à partir d'essais de traction cyclique à 10Hz sur des éprouvettes PS composées de cinq mélanges de SBR : contenant 3phr, 17phr et 20phr de noir de carbone (CB), et ayant une densité pontale (XL) de  $8.10^{-5} \text{ mol/cm}^3$ ,  $15.10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  et  $19.10^{-5} \text{ mol/cm}^3$  – Mzabi [18]**

Les mesures de propagation de fissure en traction monotone de Lake et al [15], et de Tsunoda et al [1] faites sur des éprouvettes PS composées de SBR (Figure 52), illustrent le fait que l'augmentation de la masse molaire entraine une augmentation du taux de restitution d'énergie nécessaire à la propagation de fissure  $G_c$ , i.e. une augmentation de la résistance à la fissuration.

Ce résultat est confirmé par les essais de traction cyclique de Mzabi [18] et de Roche et al [6], effectués sur des éprouvettes PS entaillées composées de SBR chargés : Les matériaux ayant la meilleure résistance à la fissuration sont ceux dont la masse molaire entre nœuds de réticulation est la plus élevée, i.e. ceux dont la densité pontale est la plus faible (Figure 51), ou ceux dont les chaînes sont les plus longues (Figure 53).

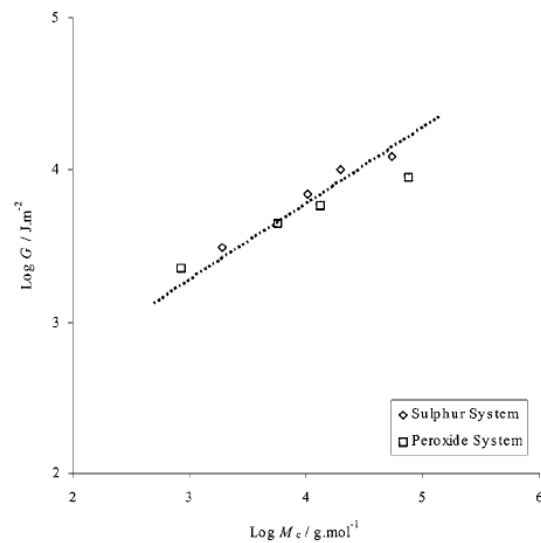


Figure 52 - Evolution du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  en fonction de la masse molaire entre nœuds de réticulation, d'éprouvettes PS composées de deux SBR, comprenant 5phr oxyde de zinc, l'un réticulé avec du sulfure et l'autre avec du dicumyl peroxyde – Essais réalisés à 1mm/s – Tsunoda et al [1]

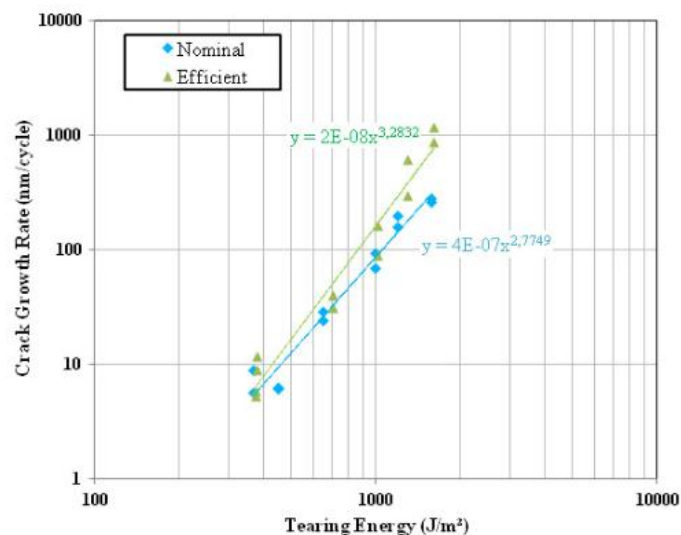


Figure 53 - Evolution de la vitesse de propagation de fissure en fonction du taux de restitution d'énergie de deux SBR, réticulés au soufre, et chargés dont l'un d'eux possède des chaînes plus courtes (*efficient* dans la légende) – Déterminée par traction cyclique d'éprouvette PS à 5Hz – Roche et al [6]

## 4.3 Influence des conditions d'essais

### 4.3.1 Température d'essai

De même que les caractéristiques du matériau influençant son comportement dissipatif ont un impact sur les paramètres de fissuration, une augmentation de la température d'essai, engendrant une diminution du travail viscoélastique, provoque une diminution de la résistance à la fissuration :



- Les essais de traction monotone de Greensmith et *al* [19] (Figure 54) et de Tsunoda et *al* [1] (Figure 55) montrent une diminution du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  lorsque la température augmente
- Les essais de traction cyclique de Kaang et *al* [4] (Figure 56), effectués sur des éprouvettes PS de SBR, montrent que, pour un taux de restitution donnée, la vitesse de propagation de fissure augmente avec la température.

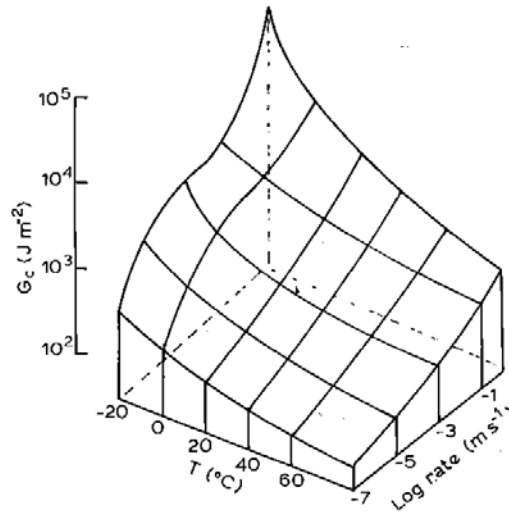


Figure 54 – Evolution du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  d'une éprouvette pantalon, composée d'un SBR non chargé, en fonction de la température et de la vitesse de sollicitation – Greensmith et al [19]

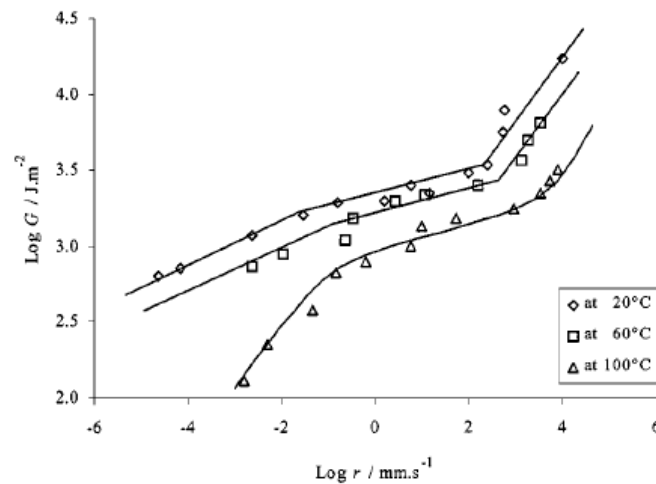
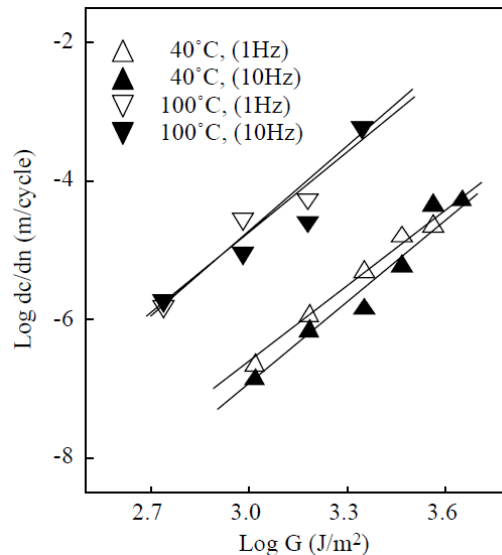


Figure 55 - Evolution du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  en fonction de la vitesse de déchirement d'éprouvettes PS composées de SBR (5phr oxyde de zinc) pour trois températures d'essai différentes – Tsunoda et al [1]



**Figure 56 – Evolution de la vitesse de propagation de la fissure en fonction du taux de restitution d'énergie d'éprouvettes PS de NR (gauche) et de SBR (droite) chargé au noir de carbone (50phr) – Kaang et al [4]**

#### 4.3.2 Vitesse de sollicitation

De même que les caractéristiques du matériau influençant son comportement dissipatif ont un impact sur les paramètres de fissuration, une augmentation de la vitesse de sollicitation devrait provoquer une diminution de la résistance à la fissuration :

- Les essais de traction monotones de Greensmith et *al* [19] (Figure 54), et Tsunoda et *al* [1] (Figure 57) montrent que le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$ , dans une éprouvette pantalon de SBR, augmente avec la vitesse de sollicitation. Cette dépendance est d'autant plus forte que la dissipation visqueuse du matériau est importante : l'augmentation de  $G_c$  en fonction de la vitesse de chargement est plus forte lorsque la température est diminuée (Greensmith et *al* [19]), et lorsque la quantité de solvant présent dans l'échantillon est diminuée (Tsunoda et *al* [1]).
- Les essais de traction cyclique de Kaang et *al* [4] (Figure 56), effectués sur des éprouvettes PS de SBR, montrent que la vitesse de chargement cyclique n'a quasiment pas d'influence sur la résistance à la fissuration : Les échantillons sollicités à 1Hz ou à 10Hz ont des vitesses de propagation de fissure par cycle semblables.

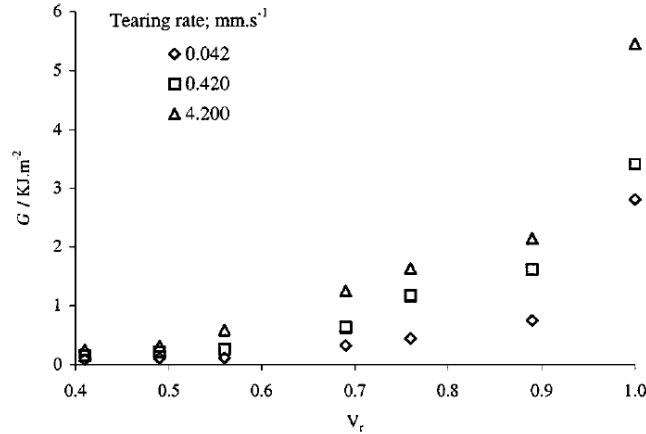


Figure 57 – Variation du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  en fonction de la fraction volumique de polymère  $V_r$  dans des échantillons gonflés au Dibutyl adipate – Eprovettes pantalon sollicitées à  $7 \cdot 10^{-3} s^{-1}$  de SBR (5phr oxyde de zinc) – Tsunoda et al [1]

Bien que cette bibliographique de l'approche expérimentale comporte très peu d'études portant sur les EPDM, et aucune concernant des charges micrométriques, ces résultats permettront de déterminer les paramètres des essais réalisés dans la thèse, ainsi qu'à interpréter les données en fonction de la structure et de la composition du matériau, en particulier après les modifications induites par le vieillissement thermique.

#### 4.4 Impact du vieillissement thermique sur les propriétés de fissuration

Comme cela a pu être détaillé dans le chapitre bibliographique précédent, le vieillissement thermo-oxydatif entraîne l'activation simultanée de phénomènes de réticulation et de rupture des chaînes du réseau. La prédominance de la réticulation provoque l'augmentation de la densité de chaînes actives, et donc la diminution de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation. La prédominance de la scission de chaînes produit le phénomène inverse.

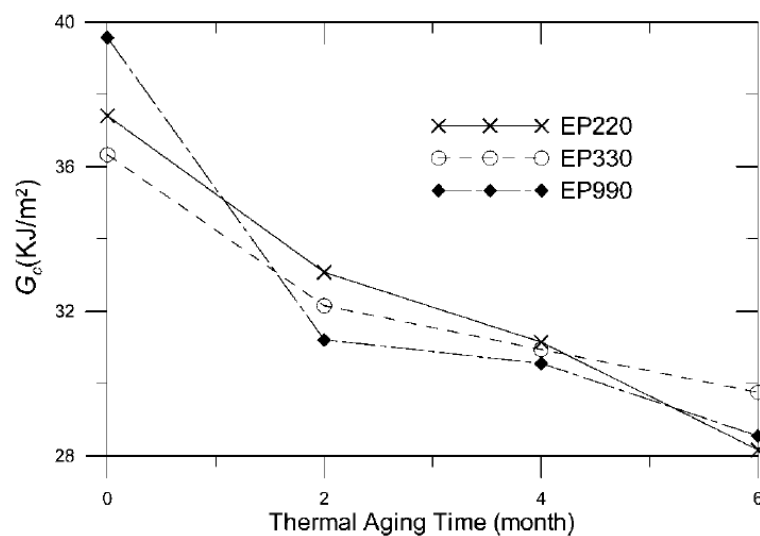
Compte tenu des mécanismes de fissuration exposés précédemment, et en particulier les résultats de Tsunoda et al [1] (Figure 52), de Roche et al [6] (Figure 53) et de Mzabi [18] (Figure 51), il est attendu à ce qu'une augmentation de la densité de réticulation entraîne une diminution de la résistance à la fissuration, et à ce que la scission de chaînes produise l'inverse.

Dans la littérature, très peu de publications traitent de l'impact du vieillissement thermique sur la propagation de fissures dans les élastomères. Quelques articles permettent tout de même d'établir un constat expérimental du phénomène.

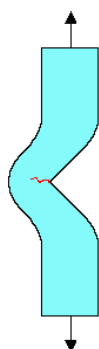
Les résultats des essais de propagation de fissure de Chou et al [5] effectués sur un EPDM, chargé au noir de carbone et réticulé au soufre, ont montré que la réticulation résultant du vieillissement à  $70^\circ C$  sous air entraîne une diminution de la résistance à la fissuration :

- en traction monotone, le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  d'une éprouvette Die C entaillée (Figure 59), diminue au cours du vieillissement (Figure 58)
- En traction cyclique, pour un taux de restitution d'énergie appliqué à une éprouvette lanière entaillée, la vitesse de propagation de fissure augmente au cours du vieillissement (Figure 60)

Ces résultats sont en accord avec les articles de Tsunoda et *al* [1] et Roche et *al* [6] vis-à-vis de la diminution de la résistance à la fissuration comme conséquence de l'augmentation de la densité de réticulation.



**Figure 58 - Evolution du taux de restitution d'énergie critique au cours du vieillissement (à 70°C) d'une matrice EPDM chargée au noir de carbone (EP 220 : charge de 20-25nm, EP 330 : charges de 26-30 nm, EP 990 : charge de 201-500 nm) – Déterminée par traction uniaxiale (500mm/min) sur éprouvettes Die C – Chou et al [5]**



**Figure 59 – Schéma d'une éprouvette Die C entaillée**

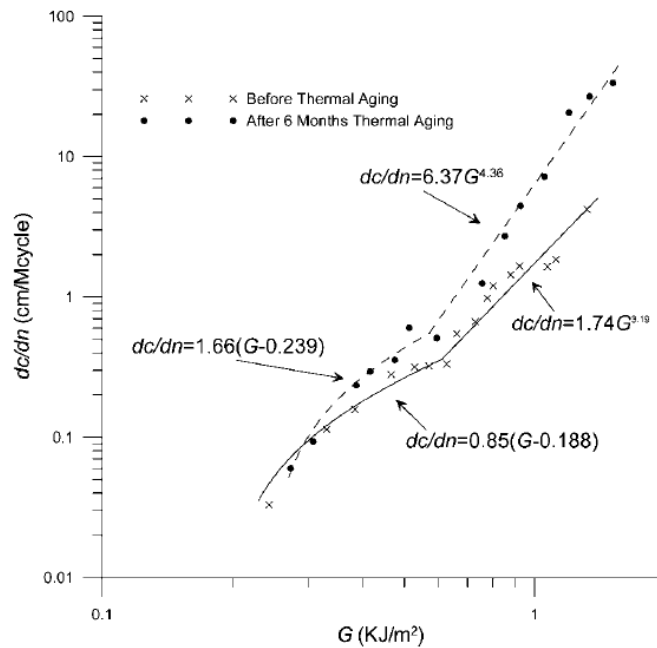


Figure 60 - Evolution de la vitesse de propagation de fissure en fonction du taux de restitution d'énergie d'une matrice d'EPDM chargée au noir de carbone (EP220) – Déterminés par traction cyclique sur éprouvettes lanières sollicitées à 3Hz – Chou et al [5]

Des résultats similaires ont été mis en avant par les essais traction monotone sur éprouvette DENT de Ben Hassine et *al* [7], effectués sur un EPDM chargé au noir de carbone et vulcanisé au soufre, dont le vieillissement à 130°C et 170°C sous air entraîne un phénomène de réticulation : le taux de restitution d'énergie critique et la densité d'énergie de déformation diminuent au cours du vieillissement (Figure 61), ce qui correspond à une diminution de l'énergie nécessaire à la fissure pour se propager et rompre l'éprouvette. L'augmentation de la densité de réticulation induite par le vieillissement engendre une diminution de la résistance à la fissuration.

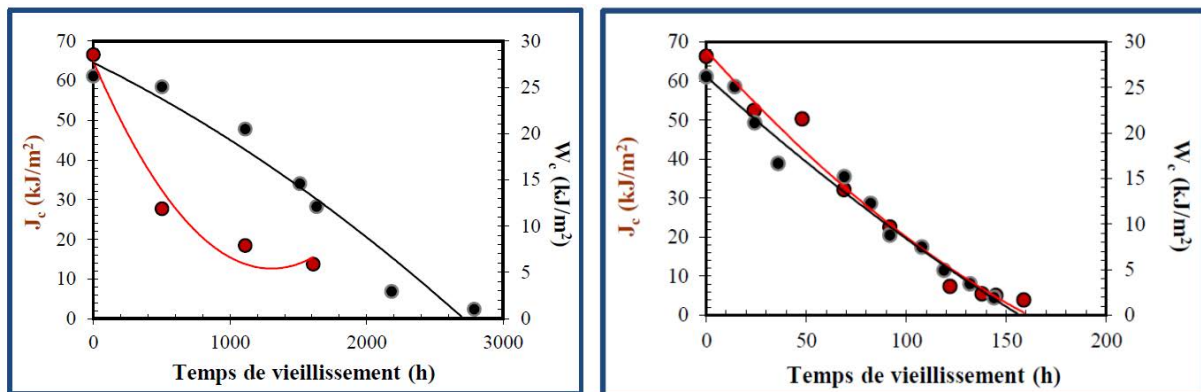
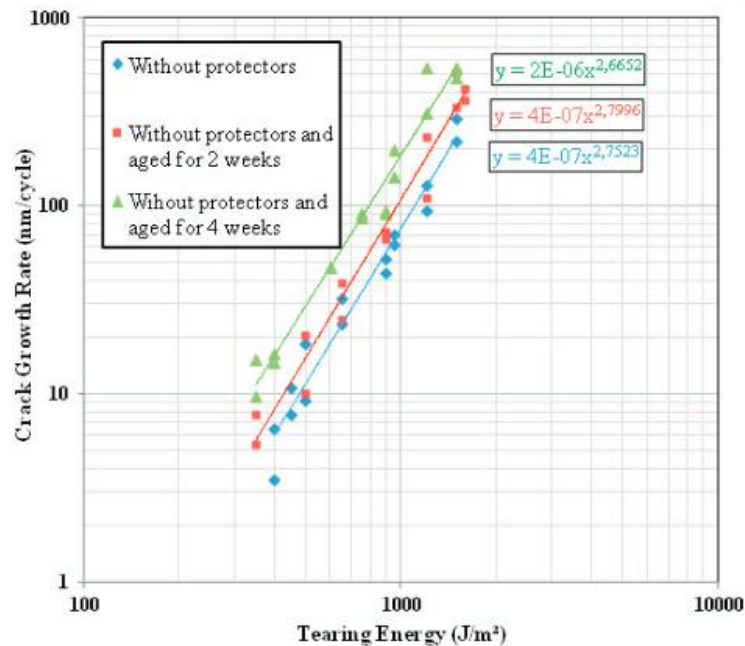


Figure 61 - Evolution de taux de restitution d'énergie critique (nommé Jc sur ce graphique) et de la densité d'énergie de déformation (Wc) au cours du vieillissement (130°C à gauche – 170°C à droite) d'une matrice EPDM chargée et vulcanisée au soufre – Déterminés par traction uniaxial sur éprouvettes DENT – Ben Hassine et al [7]

De même que dans les deux articles précédents, les résultats d'essais de traction cyclique de Roche et *al* [6], effectués sur des éprouvettes *Pure-Shear* entaillées, composées d'un SBR réticulé au soufre et chargé, montrent que le vieillissement à 80°C en étuve ventilée, induisant de la réticulation, entraîne une diminution de la résistance à la fissuration. Pour un taux de restitution d'énergie donnée, la vitesse de propagation de fissure augmente au cours du vieillissement (Figure 62), parallèlement à une

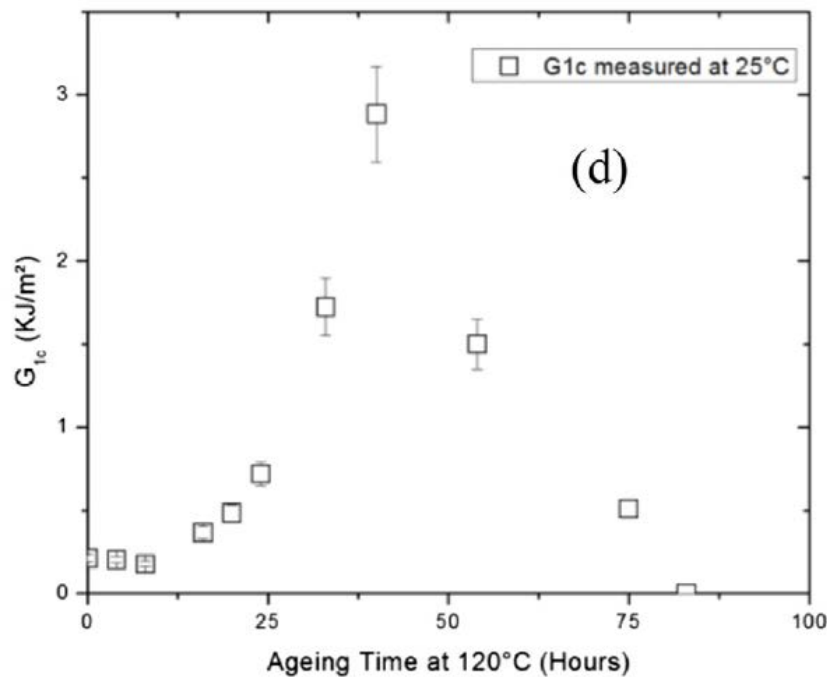
augmentation du module de Young et une diminution des propriétés à la rupture en traction monotone, conséquences du phénomène de réticulation.



**Figure 62 – Evolution de la vitesse de propagation de fissure en fonction du taux de restitution d'énergie d'un SBR réticulé au soufre et chargé, vieilli à 80°C sous air – Déterminée par traction cyclique d'éprouvette PS à 5Hz – Roche et al [6]**

Les articles précédents ont montré que le vieillissement thermique induisant de la réticulation provoquait une diminution de la résistance à la fissuration, que ce soit pour l'EPDM ou pour le SBR, à la différence des résultats publiés par Le Gac et al [8], dans lequel le taux de restitution d'énergie nécessaire à la rupture du polybutadiène augmente puis diminue au cours du vieillissement (Figure 63). Les échantillons vieillis à 100°C, 120°C et 140°C voient une augmentation de leur densité de réticulation, qui entraîne une augmentation du module de Young et de l'énergie nécessaire à la rupture des éprouvettes lanières double entailles.

La diminution de  $G_c$  au temps de vieillissement longs a été justifiée par ces auteurs, en se basant sur les travaux de Llorent et al [9], comme provenant d'une augmentation au cours du vieillissement d'une population de chaînes actives courtes. A partir d'une valeur seuil, la capacité de déformation du réseau est conditionnée par la faible capacité d'étirement de ces chaînes courtes, engendrant une diminution des propriétés à la rupture et de la résistance à la fissuration.



**Figure 63 – Evolution du taux de restitution d’énergie critique en fonction de la durée de vieillissement pour un polybutadiène, réticulé au diisocyanate et non chargé, vieilli à 120°C – Déterminée par traction monotone d’éprouvettes lanières à double entailles - Le Gac et al [8]**

Même si ces articles ont montrés que la réticulation entraînait une diminution de la résistance à la fissuration, il semble prématuré d’affirmer qu’une scission de chaînes majoritaire engendrerait une augmentation de la résistance à la fissuration sans avoir pu le vérifier expérimentalement, étant donné les nombreux paramètres influençant le caractère dissipatif, et donc, déterminant le comportement à la fissuration. De plus n’étant pas en mesure de prédire quelles seront les conséquences du vieillissement thermique sur la structure de l’EPDM de cette étude, il n’est pas possible d’estimer a priori l’évolution de la résistance à la fissuration au cours du vieillissement à partir de cette seule étude bibliographique.

## 5. Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis d’exposer brièvement les principes théoriques de l’étude de la propagation de fissure, qui définissent l’expression du taux de restitution d’énergie et le critère de propagation de fissure. L’application de ces principes à l’étude expérimentale de la fissuration, rendue possible par l’emploi d’hypothèses adaptées aux géométries spécifiques utilisées, a permis d’approximer une expression du taux de restitution d’énergie.

Enfin, il a été présenté des résultats d’essais de fissuration d’élastomères, ne cristallisant pas sous contrainte, afin de d’étudier l’influence de la composition du matériau (densité de réticulation, taux charge), des propriétés mécaniques (viscosité), des paramètres d’essai (vitesse de sollicitation, température, amplitudes des déformations), et du vieillissement thermique sur la résistance à la fissuration, résumé dans le tableau ci-dessous.

	Conséquence sur la résistance à la fissuration
Augmentation de la dissipation	Augmentation

Augmentation du taux de charge	Augmentation
Augmentation de la densité de chaînes actives	Diminution
Augmentation de la longueur des chaînes	Augmentation
Augmentation de la température	Diminution
Augmentation de la vitesse de sollicitation (monotone)	Augmentation

## 6. Références

1. Tsunoda K., Busfield J. J. C., Davies K. L., Thomas A. G., Effet of material variables on the tear behavior of a non-crystallising elastomer, Journal of material science vol. 35, p. 5187-5198, 2000
2. Cho K., Jang W. J., Lee D., Chun H., Chang Y.W, Fatigue crack growth of elastomers in the swollen state, Polymer vol. 41, p. 179-183, 2000
3. Papadopoulos I. C., Thomas A. G., Busfield J. J., Rate transitions in the fatigue crack growth of elastomers, Wiley Interscience, 2008
4. Kaang S., Jin Y. W., Huh Y., Lee W., Im W. B., A test method to measure fatigue crack growth rate of rubber materials, Polymer testing vol 25, p. 347-352, 2006.
5. Chou H-W., Huang J.S, Lin S-T., Effets of thermal aging on fatigue of carbon black-reinforced EPDM rubber, Wiley Interscience, 2006
6. Roche N., Perier L., Influence of elastomers formulation on fatigue crack growth properties, Procedia engineering vol. 66, p. 705-712, 2013
7. Ben Hassine M., Naït-Abdelaziz M., Zaïri F., Colin X., Tourcher C., Marque G., Time to failure prediction in rubber components subjected to thermal ageing: a combined approach based upon the intrinsic defect concept and the fracture mechanics, Mechanics of Materials vol. 79, p. 15-24, 2014
8. Le Gac P.Y, Broudin M., Roux G., Verdu J., Davies P., Role of strain induces crystallization and oxidative crosslinking in fracture properties of rubbers, Polymer vol. 55, p. 2535-2542, 2014
9. Llorente MA., Andrady AL., Mark JE., J Polym Sci Polym Phys Ed 1981;19(4): 621-30
10. Lake G.J., Fatigue and fracture of elatomers, Rubber chemistry and technology 68, N°3, p. 435-460, 1995
11. Rivlin R.S., Thomas A.G., Rupture of Rubber – 1. Characteristic energy for tearing, Journal of Polymer Science, Vol. 10, N°3, p. 291-318, 1953
12. Thomas A.G, Rupture of Rubber, Cut Growth in natural rubber vulcanizates, Journal of polymer science, 31 (123), p. 467-480, 1958
13. Thomas A.G., Journal of Appl. Polymer Science, Vol 3, p. 168, 1960
14. Gent A.N., Lindley P.B., Thomas A.G., Cut growth and fatigue of rubbers, I the relationship between cut growth and fatigue, Rubber chemistry and technology, 38, p 292-300, 1965
15. Lake G. J., Lindley P.B., Thomas A.G., Proc. Int. conf. fracture, 2<sup>nd</sup>, Brighton, Chapman and Hall, 1969
16. Kadir A., Thomas A.G., Tear behavior of rubbers over a wide-range of rates, Rubber chemistry and technology, Vol. 54, p. 15-23, 1981
17. Griffith A.A., The phenomena of rupture and flow in solids, Philosophical transactions of the royal society of London, vol. 221, p. 163-198, 1921



18. Mzabi S., Thèse Caractérisations et analyses des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés, 2010
19. Greensmith H.W., Mullins L., Thomas A.G., Trans. Soc. Rhéol., vol. 4, p. 179, 1960
20. Irwin G.R., Fracture dynamics - Fracturing of metals, American Society for Metals, p. 66–147, 1948
21. Rice J.R., A path independent integral and the approximate analysis of strain concentration by notches and cracks, Journal of applied mechanics, vol.35, p. 379-386, 1968
22. Hoo Fatt M. S., Chen L., Al-Quraishi A.A., Fracture parameters for natural rubber under dynamic loading, An international journal for experimental mechanics, Strain, 47, e505-e518, 2011
23. Busse W.F., Tear resistance and structure of rubber, Industrial and engineering chemistry, vol. 26, p.1194-1199, 1934
24. Kinloch A.J., Young R.J, Fracture behavior of polymers, Applied science publishers London and New York ltd, 1983

---

## Chapitre II – Matériaux modèles, techniques expérimentales et caractérisation initiale

---

### 1. Matériaux modèles

---

Cette thèse s'insère dans un projet d'étude du vieillissement des EPDM, et fait suite à plusieurs études et thèses effectuées à EDF ou en collaboration avec EDF. Les composants des matériaux modèles ont donc été choisis parmi ceux déjà caractérisés dans les études antérieures, de manière à pouvoir comparer les résultats entre eux, et afin de pouvoir compléter les éléments de compréhension relatifs au vieillissement des EPDM.

#### 1.1 Matrice EPDM

L'EPDM choisi pour la thèse est composé de 50% massique d'éthylène, de 45% de propylène et de 5% de 5-éthylidène-2-norbornène (ENB). La Figure 64 représente la structure d'un EPDM, dont le diène est un ENB.

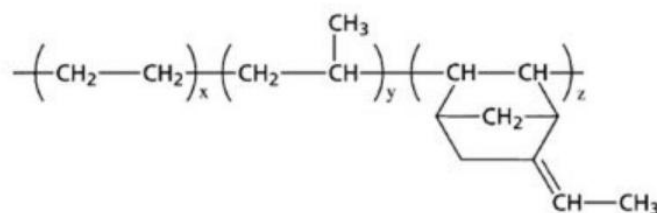


Figure 64 – Structure de l'EPDM contenant un ENB

La cristallinité des EPDM provenant principalement du polyéthylène, une proportion inférieure à 60% [8, 9] fait de cet EPDM un élastomère amorphe (sa cristallinité est inférieure à 1%). Le choix d'un EPDM amorphe simplifie l'étude, car cela permet de s'affranchir des considérations relatives aux phases cristallines, telles que leur évolution au cours du vieillissement et leur influence sur les résultats.

Cet EPDM est produit par Dow chemical sous le nom Nordel IP 4520. Sa densité, spécifiée par le fabriquant, est de 0.86 g.cm<sup>-3</sup>.

#### 1.2 Charges

Les charges employées dans cette étude sont des charges minérales de trihydrate d'aluminium (Al(OH)<sub>3</sub>). Elles seront appelées dans la suite de cette thèse « ATH ». Ces charges, offrant un apport mécanique relativement moyen comparativement à du noir de carbone, sont utilisées pour leur propriétés ignifugeantes. En effet, lorsqu'elles sont soumises à une température supérieure à 200°C-250°C elles subissent plusieurs transformations successives qui entraînent la libération d'eau dans le matériau [1, 2], retardant ainsi la propagation des flammes.

Les analyses de granulométrie de [12, 13] ont montré une distribution de taille allant de 1µm à 10µm, et une valeur moyenne de 2µm. La Figure 65 montre la morphologie des charges via deux visualisations réalisées au microscope électronique à balayage.

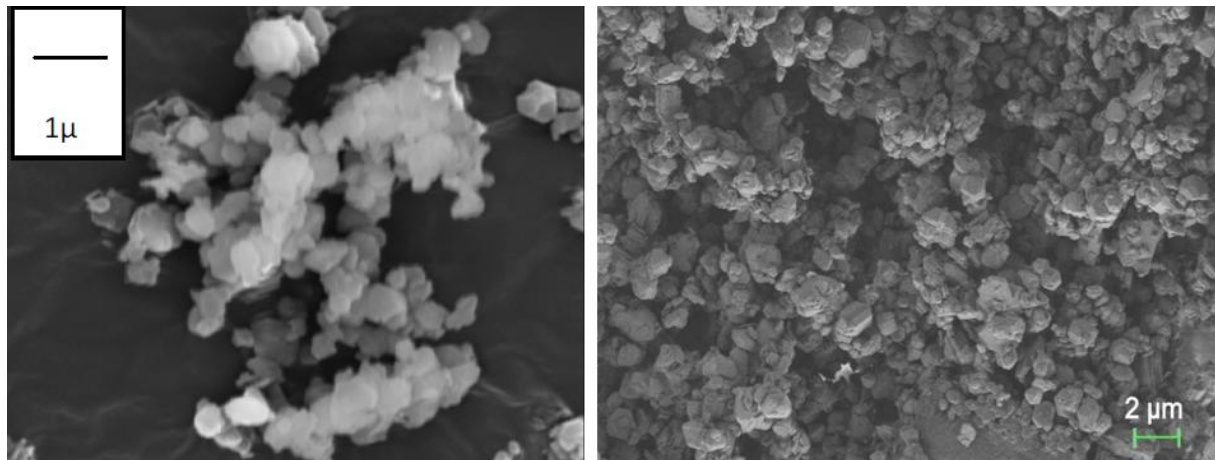


Figure 65 – Visualisation au MEB des charges ATH – A gauche provenant de [13] – A droite provenant de [12]

Des charges avec et sans traitement de surface ont été utilisées dans cette étude. Ce traitement de surface est un agent de couplage qui apporte une meilleure cohésion avec l'EPDM, par la formation de liaisons chimiques entre les chaînes du réseau et les charges, augmentant la raideur du mélange. Ce traitement chimique consiste à recouvrir la surface des charges de vinyltriméthoxysilane, qui est un composé de type organo-silane, dont la partie organo se fixe sur l'EPDM et la partie silane se fixe à la surface des charges [13, 11]

La Figure 66 représente un exemple de structure d'un organo-silane : le methoxy-propyl-triméthoxysilane

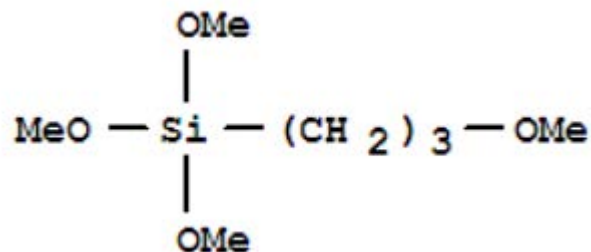
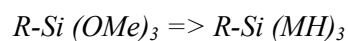


Figure 66 - Structure du Methoxy-propyl-triméthoxysilane

L'application de ce traitement nécessite d'hydrolyser le vinyltriméthoxysilane dans une solution acide ou basique :



Equation 2 - 1

Puis, l'agent de couplage ainsi hydrolysé se fixe à la surface des charges par condensation comme l'illustre la Figure 67 :

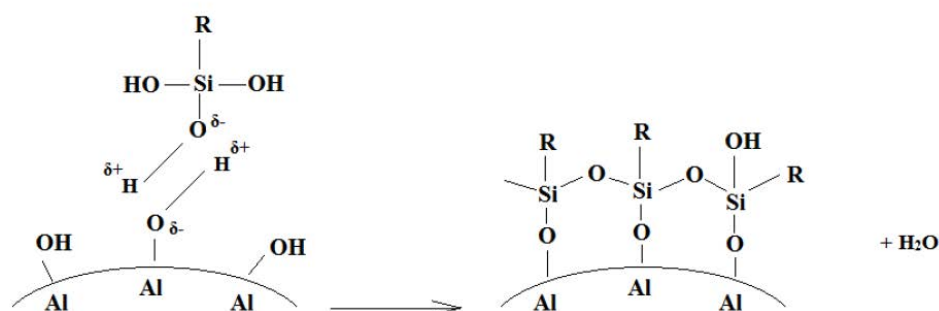


Figure 67 – Réaction de condensation de l’agent de couplage vinyltriméthoxysilane avec la surface des charges ATH [10, 11]

Les charges ATH utilisées ont été produites par la société Nabaltec, sous le nom Apyral 40CD pour les non traitées, et Apyral 40VS1 pour les charges ayant subi un traitement de surface. Leur densité, spécifiée par le fabricant, est de  $2.4 \text{ g.cm}^{-3}$ .

Les charges non traitées seront appelées dans la suite de la thèse *ATH*, et les charges traitées *TATH*.

### 1.3 Mélanges

Les mélanges de l’étude sont tous constitués de la même matrice EPDM, réticulée avec 3phr de peroxyde de dicumyle afin de s’approcher au plus près des matériaux de [11, 12, 13]. Aucun antioxydant n’a été ajouté dans leur formulation, afin de ne pas avoir à considérer de période d’induction lors du vieillissement thermique.

Les matériaux modèles de l’étude sont au nombre de cinq, dont la composition est rassemblée dans le Tableau 1 ci-dessous :

Mélange	EPDM (phr)	Peroxyde (phr)	Charges non traitées (phr)	Charges traitées (phr)
EPDM	100	3	0	0
33 ATH	100	3	33	0
33 TATH	100	3	0	33
100 ATH	100	3	100	0
100 TATH	100	3	0	100

Tableau 1 – Tableau de composition des cinq mélanges de l’étude

Une quantité de charges ATH de 33phr correspond à une proportion massique de 25%, et à une proportion volumique de 11%. Une quantité de charges ATH de 100phr correspond à une proportion massique de 50%, et à une proportion volumique de 27%.

L’intérêt de réaliser des mélanges avec différents taux de charges est de pouvoir étudier l’influence de ce taux sur le comportement du réseau et sur sa dégradation thermique. Il en est de même pour le traitement de surface.

## 1.4 Fabrication

La réalisation des matériaux a été effectuée par le Laboratoire de Recherche et de Contrôle du Caoutchouc et des Plastiques (LRCCP) à Ivry sur seine.

Des plaques de 0.9mm et de 2mm d'épaisseur ont été réalisées par moulage en compression à 170°C et à 100 bars. De ces plaques ont été prélevés les échantillons nécessaires aux différentes analyses, ainsi que les éprouvettes haltères (Figure 68) utilisées lors des essais de traction et de DMA.

Des éprouvettes *Pure Shear* (PS), utilisées pour les essais de fissuration (Figure 74), ont été réalisées par moulage en compression à 170°C et à 150 bars.

Des essais de rhéométrie réalisés à 170°C durant 30 minutes ont été réalisés sur chacun des mélanges afin de déterminer leur durée de réticulation dont le Tableau 2 rassemble les valeurs. Celles-ci sont égales au temps nécessaire pour que le couple mesuré par le rhéomètre atteigne 98% de sa valeur maximale

Mélange	EPDM	33 ATH	33 TATH	100 ATH	100 TATH
Durée de réticulation (min)	22	21	21	21	20

Tableau 2 – Durée de réticulation des cinq mélanges de l'étude

## 2. Techniques expérimentales

Les techniques expérimentales ayant servi à caractériser les mélanges de l'étude, à l'état neuf et vieilli, sont présentées ci-dessous.

### 2.1 Essai de traction monotone uniaxial

L'essai de traction monotone uniaxial consiste à étirer, selon une direction donnée et à vitesse constante, une éprouvette jusqu'à sa rupture, afin de mesurer l'effort appliqué au matériau en fonction de son élongation. Ces mesures sont utilisées pour calculer et tracer la courbe d'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale, via les relations suivantes :

$$\sigma = \frac{F[N]}{S_0[m^2]} = [Pa]$$

Equation 2 - 2

avec  $\sigma$  la contrainte nominale, F l'effort et  $S_0$  la section initiale de l'éprouvette.

$$\varepsilon(\%) = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Equation 2 - 3

avec  $\varepsilon$  la déformation nominale de l'éprouvette,  $L$  la distance entre les mors et  $L_0$  la longueur initiale de la zone utile de l'éprouvette.

### 2.1.1 Paramètres et conditions d'essai

Les essais de traction sont réalisés sur une machine INSTRON, suivant les recommandations de la norme NF EN 60811-3-2 :

- distance entre les mors : 50 mm
- vitesse de traction : 50 mm/min
- cellule de force : 500 N
- salle climatisée à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  et  $50\% \pm 5\%$  d'humidité relative

Les éprouvettes utilisées sont de type H2 (Figure 68). Cinq éprouvettes sont sollicitées par série, afin de comparer leurs résultats pour évaluer d'éventuelles dispersions de ceux-ci.

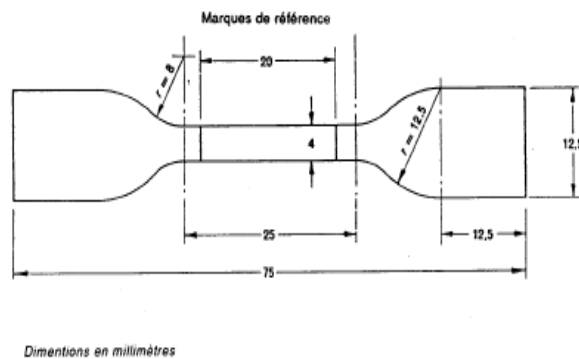


Figure 68 - Epreuve en forme d'haltère de type H2 (NF EN 60811-1-1)

### 2.1.2 Méthode de détermination de la déformation

Plusieurs techniques de mesure de la déformation ont été testées :

L'extensomètre à contact s'est avéré trop lourd pour des échantillons de 0.9mm d'épaisseur. Sa mise en place sur les éprouvettes entraîne une déformation et une sollicitation trop importantes pour être négligées. Et ce phénomène est encore accentué après le vieillissement des mélanges.

L'extensomètre vidéo s'est avéré limité dans sa capacité à mesurer de grandes elongations : à partir d'une certaine déformation, l'extensomètre n'est plus en mesure de suivre le déplacement des marques réalisées dans la zone utile de l'éprouvette. De plus, la détection vidéo des marquages ne fonctionnait pas sur les mélanges chargés, qui sont blanc opaque, mais uniquement sur le mélange non chargé, qui est translucide, malgré les nombreuses tentatives de marquages effectuées avec différentes variations de couleurs et de textures.

La déformation des éprouvettes a donc été déterminée à partir de l'elongation mesurée par la traverse de la machine de traction. Un facteur correctif lui a été appliquée afin de palier au fait que cette méthode de mesure sous-estime les déformations, puisqu'elle ne considère pas seulement l'elongation de la zone utile, contrairement aux extensomètres, mais aussi celles des épaulements et d'une partie des têtes des éprouvettes. La géométrie des éprouvettes haltères fait que les contraintes et les déformations sont concentrées dans la zone centrale, les épaulements et les têtes, plus proches des encastremements, ont une elongation moindre. Leur déformation est plus faible que celle de la zone utile.

Ce facteur correctif a été déterminé en comparant la déformation mesurée par l'extensomètre à contact et par le déplacement de la traverse. La mesure par extensomètre à contact a été prise comme référence car elle a pu être réalisée sur tous les mélanges, contrairement à la mesure optique. Les essais ont été effectués sur des échantillons de 2mm d'épaisseur, afin de minimiser la perturbation due à la masse de l'extensomètre qui avait été constatée sur des échantillons de 0.9mm. La pertinence de prendre comme référence les mesures provenant de l'extensomètre à contact a été vérifiée en comparant les résultats obtenus avec ceux issus des mesures optiques sur le mélange non chargé (Figure 69) : les résultats sont très proches, bien que la poids de l'extensomètre à contact entraîne un raidissement de la courbe, visible au commencement de l'essai par une augmentation anormalement élevée de la contrainte.

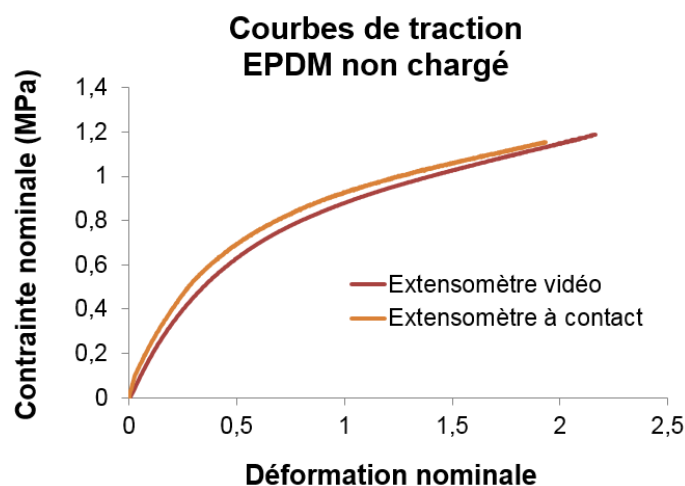


Figure 69 – Courbes de traction de l'EPDM non chargé non vieilli – Déformation mesurée avec un extensomètre vidéo (courbe rouge) et un extensomètre à contact (courbe orange)

Le facteur correctif est égal à la pente du tracé de la déformation calculée à partir de la mesure de la traverse en fonction de la déformation mesurée par l'extensomètre à contact (Figure 70).

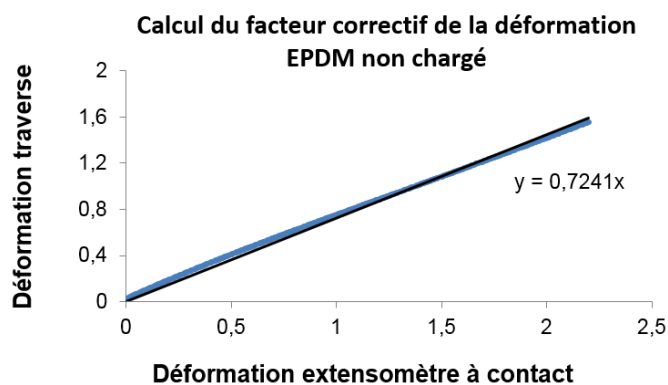


Figure 70 – Déformation calculée à partir de la mesure de la traverse en fonction de la déformation calculée à partir de l'extensomètre à contact

La valeur moyenne du facteur correctif est de 0.72 pour les cinq mélanges de l'étude.

La déformation de la traverse corrigée par ce facteur a été comparée à la déformation mesurée par l'extensomètre optique, dans le cas du mélange non chargé (Figure 71 – gauche), et à la déformation mesurée par l'extensomètre à contact, dans le cas du mélange 100 ATH (Figure 71 – droite), en confrontant les courbes de tractions. La comparaison montre une bonne correspondance des courbes.

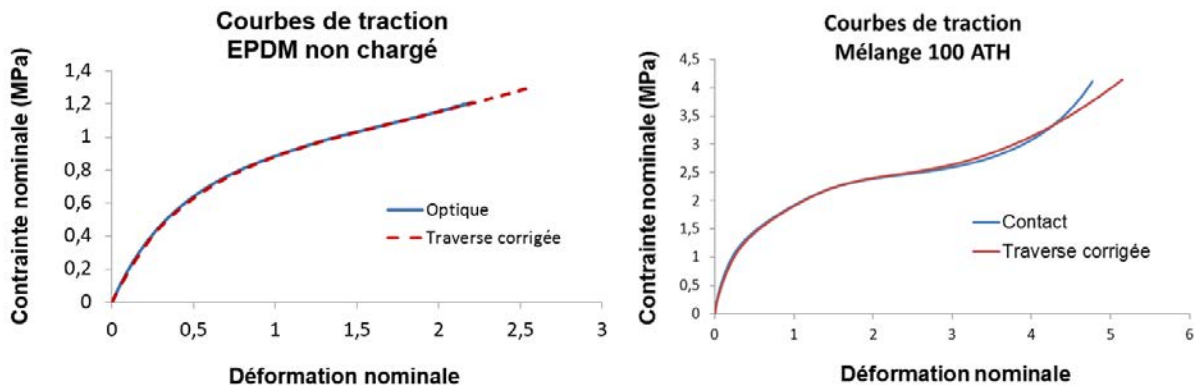


Figure 71 – Courbes de traction – A gauche : EPDM non chargé non vieilli, déformation mesurée par extensomètre optique (courbe bleue) et déformation corrigée mesurée par la traverse (courbe rouge) – A droite : Mélange 100 ATH non vieilli, déformation mesurée par extensomètre à contact (courbe bleue) et déformation corrigée mesurée par la traverse (courbe rouge)

### 2.1.3 Détermination des propriétés de traction

La contrainte à la rupture a été choisie comme étant égale à la contrainte maximale. La valeur de la déformation à la rupture a été déterminée comme étant égale à la déformation correspondant à la contrainte rupture.

La valeur du module de traction a été choisie égale à la pente de la tangente à l'origine des courbes de traction à 5% de déformation.

## 2.2 Essai de traction cyclique uni-axial

Les essais de traction cycliques uni-axiaux consistent à solliciter, selon une direction donnée et à vitesse constante, une éprouvette jusqu'à une déformation donnée, puis à relâcher l'effort appliqué, à la même vitesse, jusqu'à atteindre une valeur de contrainte nulle. Cette charge puis cette décharge du matériau constitue un cycle de sollicitation, dont la répétition, à l'identique et/ou à des niveaux de déformations croissants, forme un essai de traction cyclique.

### 2.2.1 Evaluation du comportement dissipatif

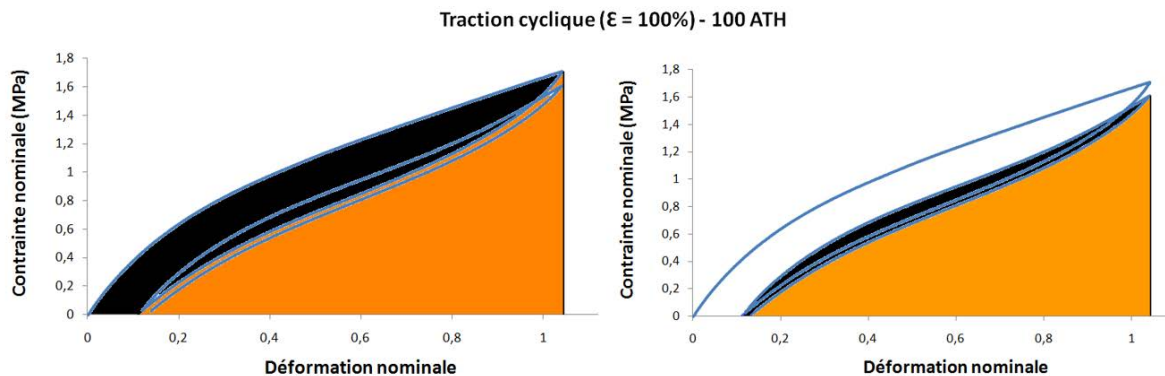
Ces essais sont principalement utilisés, lorsqu'ils sont limités à un nombre de cycle prédéterminé et qu'il ne s'agit pas d'un essai de fatigue, pour évaluer le comportement dissipatif du matériau.

Lors du premier cycle à une déformation donnée, l'énergie dissipée est appelée l'hystérèse de Mullins. La répétition du cycle en appliquant au matériau la même déformation, entraîne une dissipation d'énergie moindre, due à l'adoucissement des contrainte résultant de l'effet Mullins, qui est appelée l'hystérèse stabilisée.

La dissipation est estimée à travers la proportion d'énergie dissipée relative à l'énergie apportée à l'éprouvette. Pour cela il a été considéré le rapport de l'hystérèse par l'énergie de charge. L'hystérèse correspond à l'aire entre la courbe de charge et la courbe de décharge (représentée par les surfaces noires sur la Figure 72), et l'énergie de charge correspond à l'aire sous la courbe de charge (représentée par la somme des surfaces noire et orange sur la Figure 72). Ce rapport a été calculé pour



le premier cycle (graphique de gauche sur la Figure 72), considérant ainsi l'hystérèse de Mullins, et pour le second cycle (graphique de droite sur la Figure 72), considérant alors l'hystérèse stabilisée.



**Figure 72 – Courbes contraintes-déformation en traction cyclique du mélange 100 ATH neuf, composées de deux cycles à 100% de déformation – A gauche : hystérèse de Mullins en noir – A droite : hystérèse stabilisée en noir**

### 2.2.2 Déformation rémanente

Ces essais permettent également de mesurer la déformation rémanente, suite à l'application des différentes sollicitations. Elle est égale à la déformation nominale de l'éprouvette à la fin de la décharge de chaque cycle, au moment où la contrainte est quasi-nulle.

### 2.2.3 Protocole et conditions d'essai

Le protocole d'essai choisi a consisté à réaliser deux cycles successifs allant jusqu'à 100% de déformation, puis deux autres allant jusqu'à 200% de déformation. Les échantillons les plus vieillis rompant avant 300% de déformation, les essais ont été limités à 200% pour tous les états de vieillissement.

Les essais de traction cyclique ont été réalisés en conservant les paramètres et conditions des essais de traction monotone :

- distance entre les mors : 50 mm
- éprouvette haltère H2 (Figure 68)
- vitesse de traction : 50 mm/min
- cellule de force : 500 N
- salle climatisée à  $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  et  $50\% \pm 5\%$  d'humidité relative

## 2.3 Analyse dynamique mécanique - DMA (Dynamic Mechanical Analysis)

Les analyses dynamiques mécaniques consistent à soumettre un échantillon à une sollicitation mécanique, dynamique, de forme sinusoïdale et de faible amplitude (dans le domaine linéaire), ainsi qu'à une variation de température et/ou de fréquence de sollicitation, dans le but d'étudier le caractère viscoélastique du matériau testé.

Lors des essais une contrainte sinusoïdale est appliquée au matériau, qui peut s'exprimer de la façon suivante [15] :

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(2\pi f t)$$

**Equation 2 - 4**

Avec  $\sigma_0$  l'amplitude des contraintes,  $f$  la fréquence de sollicitation,  $t$  le temps.

La réponse en déformation du matériau s'exprime alors de la manière suivante :

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \sin(2\pi f t + \delta)$$

**Equation 2 - 5**

Avec  $\varepsilon_0$  l'amplitude des déformations et  $\delta$  l'angle de déphasage, induit par la dissipation du matériau lors de la déformation.

Dans le cas d'une sollicitation en traction, comme cela est le cas dans cette étude, il a été défini le module complexe  $E^*$ , reliant la contrainte à la déformation :

$$\sigma = E^* \varepsilon$$

**Equation 2 - 6**

Ce module complexe s'exprime en une partie réelle, et une partie imaginaire :

$$E^* = E' + iE''$$

**Equation 2 - 7**

Avec  $E'$  le module de conservation, qui est représentatif de la raideur du matériau, et  $E''$  le module de perte, qui est représentatif de la dissipation d'énergie.

Ces deux modules s'expriment de la manière suivante en fonction de l'angle de déphasage :

$$E' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad E'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta$$

**Equation 2 - 8**

Le rapport de ces deux modules fournit une expression du facteur d'amortissement :

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'}$$

**Equation 2 - 9**

Les mesures effectuées lors des essais permettent d'obtenir l'évolution du module de conservation, de perte et du facteur d'amortissement en fonction de la température et de la fréquence de sollicitation. Les variations de ces paramètres sont représentatives des transitions dynamiques que subit le polymère. Chaque fréquence de transition correspond au temps caractéristique (à une température fixe) de mise en mouvement d'éléments du polymère de taille différente (chaîne, segments de chaînes, liaisons interatomiques). La température de transition vitreuse est par exemple égale à la température à laquelle le facteur d'amortissement  $\tan \delta$  est maximum (Figure 73), et correspond à la mise en mouvement de 2-3 unités monomères.

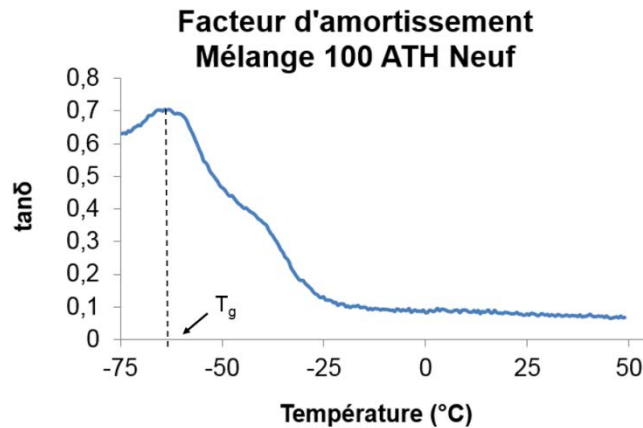


Figure 73 – Evolution du facteur d'amortissement en fonction de la température du mélange 100 ATH non vieilli

#### Paramètres et conditions d'essai

Les mesures DMA de cette étude sont réalisées avec une machine NETZSCH DMA 242.

Les expériences sont réalisées sous air.

L'échantillon est sollicité en traction à 1Hz.

L'effort maximal appliqué est de 7N, et l'amplitude de déplacement est d'environ 4  $\mu\text{m}$ .

Les températures d'essais vont de -75°C à 50°C, à une vitesse de 1°C/min.

Les échantillons testés sont composés de la zone centrale (ou zone utile) des éprouvettes H2 (Figure 68).

## 2.4 Essai de fissuration

Les essais de fissuration consistent à solliciter, de manière monotone ou cyclique, une éprouvette pré-entaillée.

### 2.4.1 Essai de fissuration cyclique

Aussi appelés essais de fissuration en fatigue, les essais de fissuration cycliques consistent à solliciter, faiblement et de manière répétée, une éprouvette entaillée à une fréquence donnée, afin de mesurer la vitesse de propagation des fissures. Celle-ci est conditionnée par l'énergie mécanique apportée au matériau, définie par le taux de restitution d'énergie.

Dans cette étude, les mesures de propagation de fissures ont été réalisées en traction cyclique, sur des éprouvettes de cisaillement pur (PS) pré-entaillées (Figure 74).

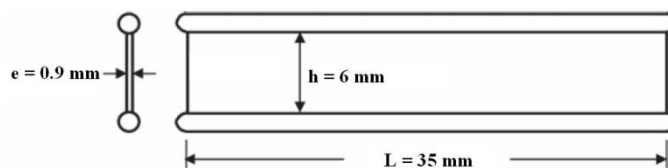


Figure 74 – Géométrie et dimensions des éprouvettes *Pure-Shear* (PS) - Image provenant de [33]

Cette géométrie d'éprouvette a été choisie car elle fournit une bonne reproductibilité des résultats et surtout parce que le taux de restitution d'énergie appliqué est constant et indépendante de la longueur

de la fissure [16 à 20], ce qui entraîne une vitesse moyenne de propagation par cycle qui est constante. Loin de la fissure et des bords, le champ de contrainte (de cisaillement pur) peut être considéré comme homogène, rendant la détermination du taux de restitution d'énergie simple. Le taux de restitution d'énergie à la pointe d'une fissure dans une éprouvette PS s'exprime de la manière suivante :

$$G = Wh$$

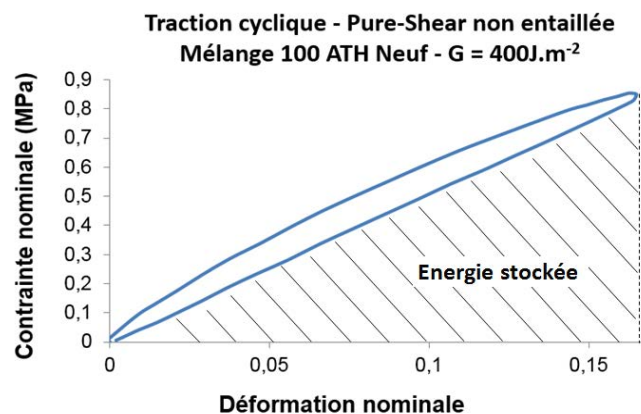
**Equation 2 - 10**

Avec G le taux de restitution d'énergie, h la hauteur de l'éprouvette PS, et W la densité d'énergie de déformation, qui correspond à l'énergie élastique stockée par le matériau lors de sa déformation dans une éprouvette PS non entaillée, et est déterminée par la formule suivante :

$$W = \int \sigma d\varepsilon$$

**Equation 2 - 11**

C'est-à-dire qu'elle est égale à l'aire sous la courbe de traction de l'éprouvette PS non entaillée. La sollicitation cyclique étant composée d'une charge et d'une décharge, W a été déterminé à partir de l'aire sous la courbe de décharge (voir [21]) plutôt que sous la courbe de charge (Figure 75). Ce choix a été fait afin de ne pas comptabiliser l'énergie dissipée dans la valeur de G, dans le but de respecter au mieux l'hypothèse d'élasticité utilisée dans la définition du taux de restitution d'énergie.



**Figure 75 – Courbe de traction composée d'une charge et d'une décharge appliquant à une éprouvette PS non entaillée un taux de restitution d'énergie de 400J.m<sup>-2</sup> – Mélange 100 ATH non vieilli**

Le calcul du taux de restitution d'énergie est donc effectué sur l'éprouvette, non entaillée, après lui avoir appliqué une série de cycles à une déformation légèrement supérieure à celle utilisée durant l'essai de fissuration (plus élevée de 4% à 5%). Cette étape d'accommodation du matériau a pour but de « supprimer » l'effet Mullins, afin que l'hystérèse qui lui est associée ne soit pas comprise dans la détermination du taux de restitution d'énergie, et que l'adoucissement des contraintes qui caractérise cet effet n'influence pas la propagation des fissures.

Les essais ont été faits sur une machine de marque Zwick, équipée d'une cellule d'effort de 2kN, à une fréquence de sollicitation de 2Hz. Le choix de la fréquence de sollicitation a été limité par l'apparition de vibrations diminuant la qualité des mesures au-delà de 2Hz. Afin de réduire la durée des essais, la fréquence la plus élevée possible a été choisie.

La déformation est calculée à partir du déplacement de la traverse de la machine.

Les entailles ont été réalisées au cutter au centre des éprouvettes créant ainsi deux fissures, l'une se propageant vers la droite et l'autre vers la gauche. Leurs vitesses de propagation ont été estimées à partir de photos prises tous les 2000 cycles avec un appareil Canon EOD 40D.

### 2.4.2 Essai de fissuration monotone

Les essais de fissuration monotone ont pour objectif de déterminer le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$ , qui est l'énergie mécanique nécessaire d'apporter au matériau pour que se propage un défaut existant. Sa détermination nécessite de réaliser deux essais. Le premier consiste à étirer, selon une direction donnée et à vitesse constante, une éprouvette pré-entailée jusqu'à sa rupture, par la propagation complète des fissures. Contrairement aux essais cycliques la propagation de l'entaille se fait brusquement, et l'amorçage de la propagation est alors identifié par la décroissance des contraintes, après que celles-ci aient atteint un maximum (Figure 76).

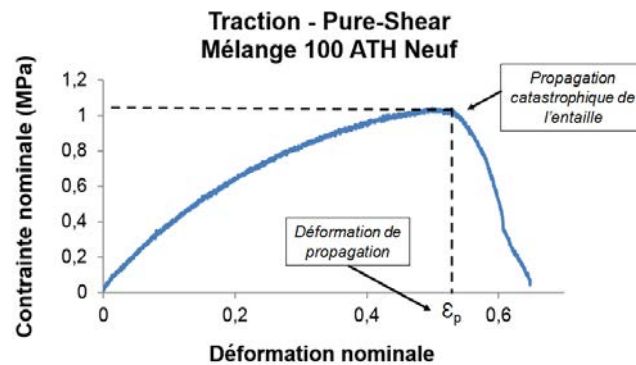


Figure 76 – Courbe de traction d'une éprouvette PS entailée du mélange 100 ATH non vieilli

Lors de cet essai, la déformation à partir de laquelle la propagation a eu lieu est relevée.

Un second essai est ensuite réalisé, dans des conditions identiques, sur une éprouvette non entailée afin de calculer le taux de restitution d'énergie critique. Celui-ci s'exprime par la relation suivante :

$$G_c = W_p h$$

Equation 2 - 12

Avec  $G_c$  le taux de restitution d'énergie critique,  $h$  la hauteur de l'éprouvette PS et  $W_p$  la densité d'énergie de déformation de propagation, qui est égale à l'aire sous la courbe de traction limitée à la déformation de propagation de l'éprouvette entailée (Figure 77).

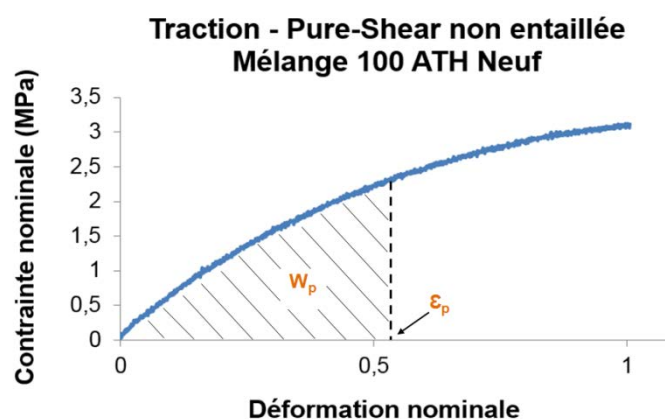


Figure 77 – Courbe de traction d’une éprouvette PS entaillée du mélange 100 ATH non vieilli

Les essais ont été faits sur une machine de marque Zwick, équipée d’une cellule d’effort de 2kN, à une vitesse de sollicitation de 50mm/min. La déformation est calculée à partir du déplacement de la traverse de la machine. Les entailles ont été réalisées au cutter au centre des éprouvettes créant ainsi deux fissures, l’une se propageant vers la droite et l’autre vers la gauche.

## 2.5 Calorimétrie différentielle à balayage – DSC (Differential scanning calorimetry)

La calorimétrie différentielle à balayage est basée sur la mesure des échanges de chaleur entre l’échantillon à tester et une référence, en leur faisant subir des rampes linéaires de température. Cette technique de caractérisation thermique permet de déterminer les transitions de phase (cristallisation et fusion), les changements de capacité calorifique (transition vitreuse), la dépendance en température de la capacité thermique de l’échantillon analysé, ainsi que le temps d’induction à l’oxydation (OIT) qui est la durée nécessaire à la consommation totale des antioxydants, à une température donnée.

Les mesures de DSC ont été employées dans cette étude pour déterminer la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et le temps d’induction à l’oxydation (OIT). Les essais ont été réalisés à l’aide d’une machine NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix avec des échantillons ayant une masse comprise entre 10 et 20mg.

### 2.5.1 Détermination de la $T_g$

La température de transition vitreuse se manifeste sur le thermogramme DSC par une diminution brusque du flux de chaleur. Ce changement de pente s’effectuant sur un intervalle de température, et non pas à une température unique, plusieurs méthodes de détermination de la  $T_g$  existent. Dans cette étude, la valeur de la  $T_g$  a été choisie comme étant égale à la température où la dérivée de la courbe du thermogramme atteint une valeur minimale (Figure 78). Cette méthode de détermination a été choisie pour sa précision et sa répétabilité.

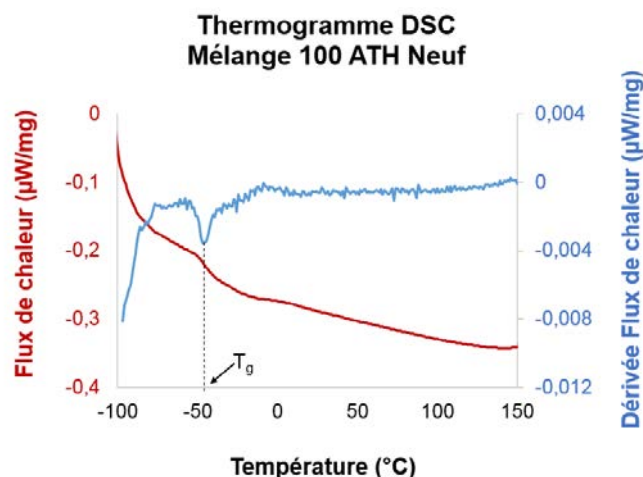


Figure 78 – Thermogramme DSC du mélange 100 ATH non vieilli : Evolution du flux de chaleur en fonction de la température (courbe rouge) et sa dérivée (courbe bleue)

Chaque essai est composé de deux cycles de température, identiques et successifs. Le premier cycle permet de fondre les éventuelles cristallites pouvant être présentes dans le matériau, puis le second cycle permet de déterminer la  $T_g$  sans que celle-ci soit influencée par la présence de phases cristallines.

Les essais, réalisés sous azote (vitesse de balayage de 20ml/min), sont composés des étapes suivantes :

- 1<sup>ère</sup> rampe de température de l'ambiante jusqu'à  $-100^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .
- Isotherme à  $-100^\circ\text{C}$  de 5min
- 2<sup>ème</sup> rampe de  $-100^\circ\text{C}$  à  $150^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- Isotherme à  $150^\circ\text{C}$  de 5 min
- Le 2<sup>nd</sup> cycle, identique au premier, s'initie par une rampe de  $150^\circ\text{C}$  à  $-100^\circ\text{C}$ , à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$

### 2.5.2 Détermination de l'OIT

L'essai servant à la détermination du temps d'induction à l'oxydation, consiste à chauffer l'échantillon de l'ambiante à  $220^\circ\text{C}$  dans une atmosphère non-oxydante, composée d'azote envoyé à un débit de 50mL/min. Puis, après une isotherme de 5 minutes au cours de laquelle la température s'équilibre, l'azote est remplacé par de l'oxygène, à un débit identique, durant 2 heures au cours desquelles les antioxydants sont consommés, avant que l'échantillon ne s'oxyde. Durant la phase de consommation des antioxydants le flux de chaleur est constant, puis l'oxydation se manifeste sur le thermogramme par une augmentation du flux de chaleur, formant un pic. L'OIT est déterminée par l'intersection entre la tangente du pic d'oxydation du flux de chaleur et la tangente de la phase de consommation des antioxydants (Figure 79).

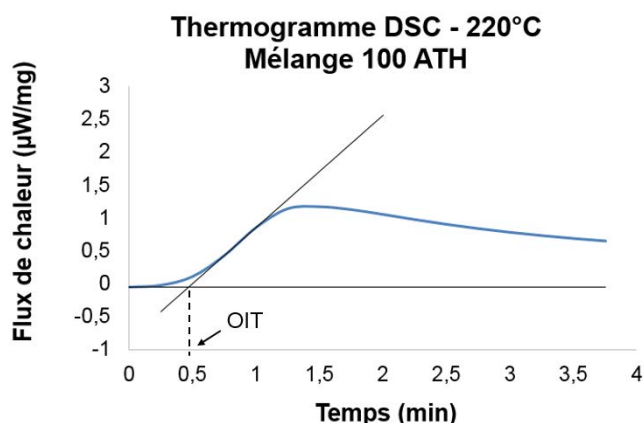


Figure 79 – Thermogramme DSC du mélange 100 ATH non vieilli lors d'un essai d'OIT : Evolution du flux de chaleur en fonction de la durée d'essai

## 2.6 Spectroscopie Infrarouge (IRTF)

Les mesures de spectroscopie infrarouge consistent à exposer un échantillon à un faisceau infrarouge. L'échantillon absorbe seulement les ondes de ce faisceau dont les fréquences font vibrer ses liaisons chimiques. Chaque liaison ayant une résonance de vibration propre, la mesure et l'analyse des fréquences absorbées par l'échantillon permettent d'établir un spectre électromagnétique, à partir duquel il est possible d'identifier la structure chimique du matériau analysé. Ce spectre représente l'absorbance de l'échantillon en fonction du nombre d'onde du faisceau IR (Figure 80) : Plus l'absorbance à une fréquence donnée est élevée plus la concentration de l'espèce chimique associée à cette fréquence est importante.

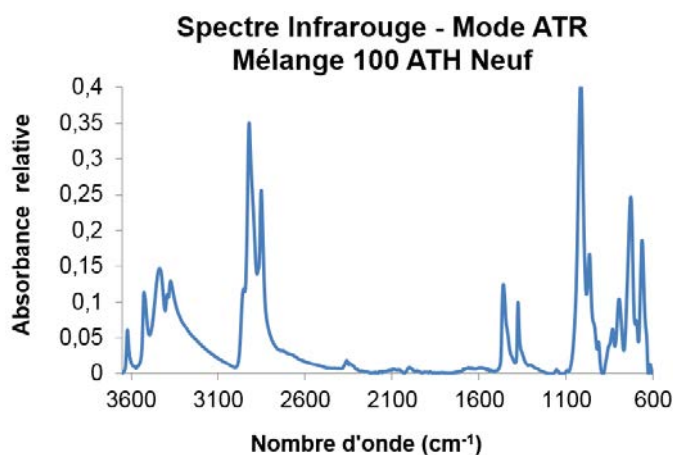


Figure 80 – Spectre infrarouge en mode ATR du mélange 100 ATH non vieilli

Dans le cadre de cette étude, l'objectif de cette méthode d'analyse est de mettre en évidence le caractère thermo-oxydant du vieillissement du polymère, par la détection des marqueurs de l'oxydation tels que :

- La formation des produits d'oxydation caractéristiques de l'EPDM
- Le suivi de la consommation des unités ENB, dont la faible énergie de dissociation de la liaison hydrogène en position allylique en font les premières espèces à s'oxyder
- Le suivi de la consommation d'antioxydants, dont de faibles quantités peuvent être présentes dans les mélanges



### 2.6.1 Spectroscopie infrarouge

Les mesures IR de cette étude sont réalisées avec une machine Bruker Tensor27 équipée d'un diamant, en mode Réflexion Totale Atténuée (ATR) pour les échantillons chargés, et en transmission et en ATR pour les échantillons non chargés. Chaque mesure est composée de 64 scans, d'une résolution de  $4\text{cm}^{-1}$ . Une mesure de référence est effectuée entre chaque mesure, après nettoyage à l'éthanol des surfaces recevant les échantillons, afin d'effacer toute trace pouvant parasiter le spectre suivant.

Les spectres ont été rendu comparables entre eux après avoir mis leur ligne de base à 0, en utilisant les fonctions proposées par le logiciel OPUS. Les valeurs d'absorbances présentes dans cette thèse sont donc relatives à cette étape de remise à zéro de la ligne de base.

### 2.6.2 Microscopie infrarouge

L'appareil de microscopie infrarouge offre la possibilité d'effectuer des mesures de spectroscopie infrarouge classiques (transmission, réflexion, ATR), couplées avec une visualisation au microscope optique de la zone de l'échantillon à analyser. Une sélection précise des points de mesures, d'une taille moyenne de  $0.2\mu\text{m}$ , est ainsi possible, afin d'étudier la répartition des espèces chimiques présentes dans le matériau.

Dans le cadre de cette étude, un microscope Bruker Lumos FT-IR a été utilisé pour analyser la répartition des produits d'oxydation dans l'épaisseur de l'échantillon. Les mesures, composées de 64 scans, ont été effectuées en mode ATR sur le mélange 100 ATH.

## 2.7 Analyse thermogravimétrique

L'ATG est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon, à l'aide d'une thermo balance, en fonction de la température ou du temps. Les mesures peuvent être réalisées dans un milieu inerte (Azote, Argon ou Hélium) ou oxydant (dioxygène).

Dans le cadre de la présente étude, les essais thermogravimétriques ont pour but de déterminer les températures de dégradation des mélanges et leurs évolutions en fonction de l'état d'oxydation.

Les mesures d'ATG de cette étude sont réalisées avec une machine NETZSCH TG209. Chaque essai est constitué d'une rampe de température allant de l'ambiante à  $700^{\circ}\text{C}$ , à  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , suivi d'un isotherme de 10 minutes à  $700^{\circ}\text{C}$ . Les mesures sont effectuées sous azote, à un débit de  $20\text{ml}/\text{min}$ , afin de s'assurer que la perte de masse est uniquement due à une perte physique, sans contribution de l'oxydation lors de l'essai. Les échantillons testés ont une masse comprise entre 10 et 20mg.

## 2.8 Mesure de densité

Les mesures de densité sont effectuées selon l'approche d'Archimède (norme NF T 51-063), qui consiste à comparer la masse d'un échantillon mesurée dans l'air et la masse apparente mesurée dans un liquide.

Le liquide qui a été utilisé dans cette étude est de l'eau déminéralisée. Cinq mesures sont effectuées par type de spécimen. Les échantillons sont de formes quelconques, et de masse comprise entre 0.5g et 1g (environ), la seule limite étant la capacité des coupelles réceptionnant la matière à peser.

## 2.9 Mesure de gonflement

Les mesures de gonflement consistent à immerger un échantillon élastomère dans un bon solvant, dont l'absorption se fait jusqu'à atteindre un équilibre, i.e. le gonflement d'équilibre. Ce phénomène de gonflement étant une déformation du réseau dans les trois directions de l'espace, plus un réseau est réticulé de manière dense, c'est-à-dire plus il y a de chaînes actives, moins il aura la capacité de se déformer pour absorber du solvant. Le gonflement à l'équilibre est lié à la densité de réticulation par les formules de Flory-Rehner [22] dans le cas d'un élastomère non chargé, ou par l'extension de ces formules aux matériaux chargés, réalisée par Kraus [23] : Le taux de gonflement de l'élastomère est déterminé à partir de la variation de masse de l'échantillon entre son état initial avant immersion, à l'état gonflé et enfin après avoir été séché jusqu'à totale évacuation du solvant.

### 2.9.1 Polymère non chargé

Dans le cas d'un élastomère non chargé le taux de gonflement  $Q$  s'exprime de la manière suivante [22] :

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{poly}}}{M_s} \frac{M_g - M_s}{\rho_{\text{solv}}}$$

Equation 2 - 13

$M_g$  est défini comme étant la masse de l'échantillon gonflé de solvant,  $M_s$  la masse de l'échantillon séché après extraction du solvant,  $\rho_{\text{poly}}$  la masse volumique du polymère, et  $\rho_{\text{solv}}$  la masse volumique du solvant.

A partir de ces mesures de gonflement, les équations de Flory-Rehner [22] permettent de calculer l'évolution de la concentration de chaînes actives  $\nu$  au cours du vieillissement :

$$\nu = \frac{V_{r0} + \chi V_{r0}^2 + \ln(1 - V_{r0})}{V_s \left( \frac{V_{r0}}{2} - V_{r0}^{1/3} \right)}$$

Equation 2 - 14

Avec  $V_{r0}$  la fraction volumique de polymère gonflé, qui est égale au rapport du volume du réseau de chaînes par le volume du réseau gonflé, ou bien égale à l'inverse du taux de gonflement :

$$V_{r0} = \frac{M_s / \rho_{\text{poly}}}{\left( M_s / \rho_{\text{poly}} \right) + \left( M_g - M_s / \rho_{\text{solvant}} \right)} = \frac{1}{Q}$$

Equation 2 - 15

$V_s$  est le volume molaire du solvant, et  $\chi$  le paramètre d'interaction de Flory-Huggins qui définit les interactions entre le polymère et le solvant, dont l'expression est la suivante :

$$\chi = \chi_H + \chi_s$$

**Equation 2 - 16**

Pour un solvant non polaire  $\chi_s = 0.34$  [25, 26]  
 $\chi_H$  est le facteur d'interaction enthalpique :

$$\chi_H = \frac{V_s}{RT} (\delta_{poly} - \delta_{solv})^2$$

**Equation 2 - 17**

Avec R la constante des gaz parfaits, T la température à laquelle la mesure a été effectuée,  $\delta_{poly}$  et  $\delta_{solv}$  les paramètres de solubilité, respectivement, du polymère et du solvant.

En faisant l'hypothèse que le réseau est parfait, i.e. qu'il n'y ait pas de chaînes pendantes ni d'hétérogénéités dans la longueur des chaînes ou dans la répartition des nœuds de réticulation, la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation,  $M_c$ , peut être calculée à partir de la concentration de chaînes actives, et de la masse volumique du polymère  $\rho_{poly}$ , par la formule suivante [22] :

$$M_c = \frac{\rho_{poly}}{\rho_{poly}}$$

**Equation 2 - 18**

Durant les essais de gonflement, l'immersion des échantillons dans le solvant entraîne l'extraction des chaînes qui ne sont pas réticulées au réseau, appelées chaînes libres. Leur proportion, appelée fraction soluble  $F_s$ , est déterminée par la variation de masse sèche avant et après leur évacuation du matériau, et s'exprime par l'expression suivante :

$$F_s = 100 \times \frac{M_i - M_s}{M_i}$$

**Equation 2 - 19**

$M_i$  est la masse initiale de l'échantillon, avant immersion dans le solvant

## 2.9.2 Polymère chargé

Les charges ne gonflant pas, elles ne participent pas à la prise de masse due à l'absorption de solvant, il est donc nécessaire pour calculer le taux de gonflement du polymère de ne considérer que le volume de la matrice en lui retirant celui des charges. Les équations de Flory-Rehner ont été adaptées par Kraus pour retirer la contribution des charges aux résultats.

Le taux de gonflement Q s'exprime de la manière suivante [23] :

$$Q = 1 + \frac{\text{poly}}{\text{solv}} \frac{M_g - M_s}{M_s (1 - \varepsilon)}$$

**Equation 2 - 20**

Avec  $\varepsilon$  la fraction massique de charge

En faisant l'hypothèse que la présence de charges dans le mélange n'influence pas la densité de réticulation (celle-ci est supposée identique dans le mélange chargé et dans le non chargé), la concentration de chaînes actives  $\nu$  s'exprime de la manière suivante :

$$\nu = \frac{V_{r0}}{V_s} \frac{\ln(1 - V_r) + \chi V_r^2 + V_r}{0.5 V_r - V_r^{1/3} V_{r0}^{2/3}}$$

**Equation 2 - 21**

Avec  $V_{r0}$  la fraction volumique de polymère à l'équilibre de gonflement, qui est égale au rapport du volume du polymère par le volume du polymère gonflé, ou bien égale à l'inverse du taux de gonflement :

$$V_{r0} = \frac{M_s (1 - \varepsilon) / \text{poly}}{M_s (1 - \varepsilon) / \text{poly} + M_g - M_s / \text{solvant}} = \frac{1}{Q}$$

**Equation 2 - 22**

Avec  $V_r$  la fraction volumique de polymère gonflé, qui est égale au rapport du volume du polymère par le volume du mélange chargé gonflé :

$$V_r = \frac{M_s (1 - \varepsilon) / \text{poly}}{M_s / \text{mélange} + M_g - M_s / \text{solvant}}$$

**Equation 2 - 23**

Avec  $\rho_{\text{mélange}}$  la masse volumique du polymère chargé

L'expression de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation  $M_c$  est la suivante :

$$M_c = \frac{\rho_{\text{poly}}}{\nu}$$

**Equation 2 - 24**

La fraction soluble se calcul par la formule suivante :

$$F_s = 100 \times \frac{M_i - M_s}{M_i (1 - \varepsilon)}$$

**Equation 2 - 25**

### 2.9.3 Paramètres et conditions des mesures

Le solvant utilisé pour ces mesures de gonflement est le Xylène, car il a à la fois un paramètre de solubilité très proche de celui de l'EPDM, et une température d'ébullition suffisamment élevée pour limiter son évaporation lors de la manipulation des échantillons au cours des mesures, phénomène qui est une des sources d'imprécisions non négligeables de ces essais.

Son paramètre de solubilité est de  $18.2 \text{ MPa}^{-1}$ , sa masse volumique est de  $0.87 \text{ g.cm}^{-3}$ , sa température d'ébullition est de  $138^\circ\text{C}$  [24], son volume molaire est de  $122 \text{ cm}^3/\text{mol}$ .

Le paramètre de solubilité de l'EPDM a été déterminé en faisant la moyenne du paramètre de solubilité du polyéthylène ( $16.4 \text{ MPa}^{-1}$ ) et du polypropylène ( $17.8 \text{ MPa}^{-1}$ ), dont les valeurs proviennent de [27]. Il a donc été fait l'hypothèse que l'influence des unités ENB sur la solubilité est négligeable, considérant leur faible proportion.

Les échantillons ont été immergés 6 jours dans le solvant, puis séchés 2 jours à  $50^\circ\text{C}$  dans une étuve sous vide.

## 2.10 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les mesures de CES permettent de déterminer la distribution de masse molaire de macromolécules dissoutes dans un solvant adéquat. L'essai consiste à faire traverser au polymère dissout dans le solvant une colonne remplie d'un gel poreux. Suivant leur dimension, les macromolécules dissoutes dans le solvant ne filtrent pas à la même vitesse au travers du gel, ce qui provoque leur séparation durant l'essai (Figure 81) : les polymères de faible masse progressent plus lentement car ils restent plus longtemps dans les pores du gel, comparativement aux polymères de masse plus importante qui paient une pénalité entropique plus importante en pénétrant dans les pores et y restent moins longtemps.

Des détecteurs (généralement un analyseur d'indice de réfraction et un viscosimètre) mesurent la quantité de matière arrivant successivement en sortie de colonne, et permettent de déterminer la masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  et en masse  $M_w$ , dont les expressions sont données ci-dessous :

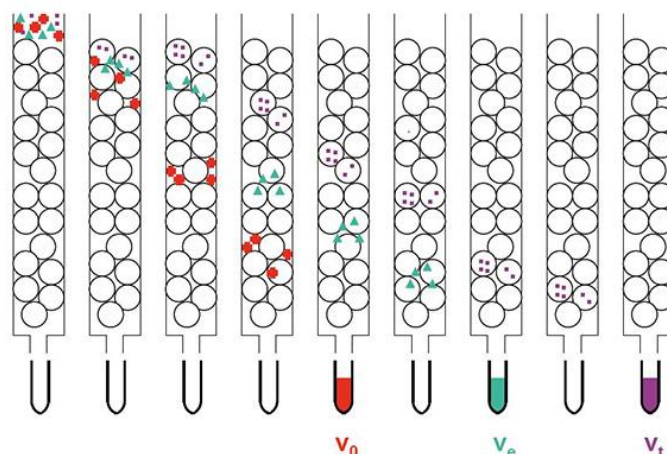
$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}$$

$$M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

Equation 2 - 26

Avec  $n$  le nombre de moles et  $M$  la masse molaire.

Le rapport  $\frac{M_w}{M_n}$  est égal à l'indice de polymolécularité  $I_p$ , qui est représentatif de la largeur de la distribution de la masse molaire.



**Figure 81 – Schématisation d’une mesure de chromatographie d’exclusion stérique, représentant la filtration d’éléments de différentes tailles à travers un gel poreux – Progression au cours du temps de gauche à droite**

Dans la présente étude les mesures de CES ont permis de déterminer la distribution de masse molaire des chaînes libres. Les mesures ont été réalisées à 160°C avec du trichlorobenzène, sur la fraction soluble extraite des échantillons du mélanges 100 ATH avec du xylène. Les essais ont été effectués par le laboratoire C2P2, sur une machine Viscotek HT-GPC.

### 3. VIEILLISSEMENT THERMIQUE

---

#### 3.1 Choix de la température de vieillissement

Le choix de la température de vieillissement s’est fait autour de deux critères : celle-ci devait permettre d’obtenir une oxydation uniforme dans l’épaisseur des échantillons, et être commune avec les températures utilisées dans les études précédentes, afin de pouvoir comparer les résultats entre eux. Originellement, le sujet de la thèse comportait une étude de l’influence d’un gradient d’oxydation dans l’épaisseur des échantillons sur les propriétés mécanique et sur le comportement à la rupture. Pour cela des essais comparatifs devaient être effectués entre des échantillons fins oxydés de manière uniforme dans leur épaisseur, et des échantillons épais comportant un gradient d’oxydation dans leur épaisseur.

Des mesures réalisées au microscope infrarouge par Shabani [11], sur un EPDM ayant une composition très proche de celui utilisé ici, indiquent que l’oxydation était uniforme à 90°C dans des échantillons d’environ 1.7mm d’épaisseur, et à 110°C pour une épaisseur d’environ 0.6mm (Figure 82).

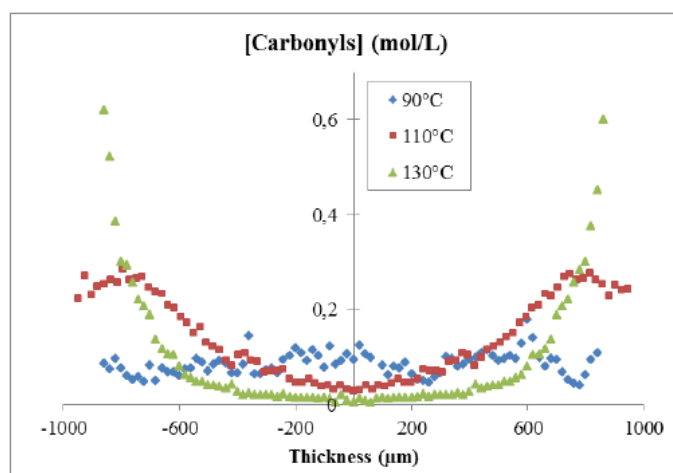


Figure 82 - Concentration de carbonyles d'un EPDM non chargé en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (le 0 correspond au centre) - Pour trois températures - Shabani [11]

Pour les matériaux préparés dans cette étude, l'épaisseur minimale des plaques pouvant être obtenues en présence de charges était de 0.9mm.

Des échantillons de 0.9 mm et de 2 mm d'épaisseur ont donc été réalisés, afin de pouvoir étudier des échantillons fins (0.9mm) oxydés uniformément dans l'épaisseur et des échantillons épais (2mm) possédant un gradient d'oxydation. Des vieillissements ont été réalisés en étuve, ventilée à l'air, à 90°C, 110°C et 130°C (qui sont les trois températures de vieillissement utilisées dans les précédentes études EDF). Des mesures réalisées au microscope infrarouge dans l'épaisseur des échantillons de 0.9mm ont montrées que l'oxydation n'est pas uniforme : Dès 90°C (Figure 83) un fort gradient de l'absorbance des espèces carbonyles a été mesuré à travers l'épaisseur.

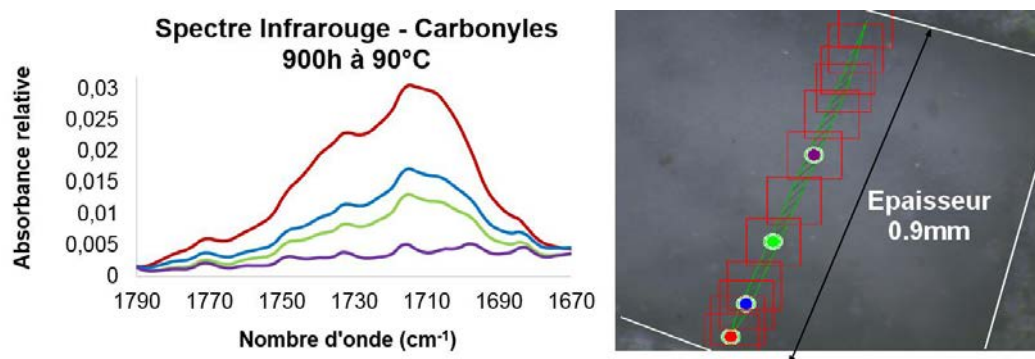


Figure 83 - Spectres infrarouge des espèces carbonyles mesurés le long de la demi-épaisseur d'une éprouvette de traction vieillie 900h à 90°C du mélange 100 ATH : la mesure en rouge étant proche de la surface et la mesure mauve proche du centre de l'échantillon

Les échantillons oxydés de manière uniforme dans l'épaisseur n'ayant pu être obtenus dans les conditions requises de cette étude, l'analyse comparative initialement prévue n'a pu être effectuée. Pour la réaliser, il aurait fallu mettre en forme des échantillons plus fins, ce qui aurait été possible seulement avec un matériau non chargé, et effectuer des vieillissements à une température plus basse (à 80°C par exemple), ce qui n'aurait pas été dans la continuité des conditions de vieillissement des études précédentes. Car afin de pouvoir effectuer des comparaisons entre les différents résultats des projets antérieurs, la réalisation des vieillissements devait s'effectuer à 90°C, 110°C, ou 130°C. Aucune de ces trois températures ne permettant d'obtenir des échantillons oxydés uniformément, le critère de sélection s'est donc basé sur la durée des vieillissements : les vieillissements à 90°C ont été écartés à cause de leurs durées trop importantes. Et la faible différence de gradient d'oxydation dans

l'épaisseur entre des échantillons vieillis à 110°C et à 130°C ne semblait pas privilégier la température la plus faible. Les vieillissements ont donc été effectués à 130°C, afin de minimiser la durée des vieillissements.

De plus l'évolution au cours du vieillissement des propriétés de traction (voir chapitre V) suit la même tendance pour les trois températures.

### 3.2 Protocole de vieillissement

Les échantillons sont vieillis thermiquement dans une étuve ventilée Binder. Les matériaux sont vieillis sous forme d'éprouvettes (haltères ou PS), en étant suspendus verticalement par le biais de fils d'aluminium (800µm d'épaisseur) passés au travers des têtes des éprouvettes (Figure 84).



Figure 84 – Une série d'éprouvettes haltères disposées dans une étuve de vieillissement thermique

La température de vieillissement est de 130°C, la puissance de la ventilation a été réglée à son maximum (100%) et la trappe permettant la circulation de l'air a été ouverte au maximum.

## 4. Caractérisation initiale

---

La caractérisation initiale a pour but de déterminer expérimentalement les paramètres et propriétés représentatifs de l'état des matériaux non vieillis. De plus, la comparaison des résultats d'essais entre les cinq mélanges de l'étude a permis d'évaluer l'influence de la proportion de charges et du traitement de surface sur les propriétés mesurées.



## 4.1 Essais de traction monotones

Les essais de traction ont permis de comparer l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation, le module de traction et les propriétés à la rupture des cinq mélanges entre eux.

### 4.1.1 Evolution de la contrainte en fonction de la déformation

*Sur l'ensemble des graphiques de cette thèse, chaque courbe tracée a été choisie pour sa représentativité des résultats. Ici, cinq essais de traction ont été réalisés pour chaque mélange, dont un seul est représenté graphiquement.*

Le tracé des courbes de traction des cinq mélanges, représentant l'évolution de la contrainte nominale en fonction de la déformation nominale, illustre le comportement hyperélastique et non linéaire de l'EPDM (Figure 85) : la capacité d'élongation maximale des matériaux est comprise entre 270%, pour l'EPDM non chargé, et 480% pour le mélange 100 ATH.

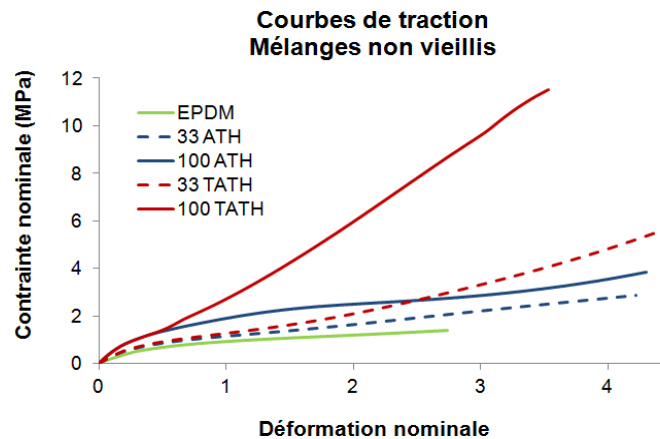


Figure 85 – Courbes de traction des 5 mélanges non vieillis

Bien que les charges ATH ne soient pas qualifiées de renforçantes, comme l'est le noir de carbone, l'effet hydrodynamique qu'apporte leur présence entraîne une augmentation des contraintes, par rapport au mélange non chargé. L'effet est amplifié lorsque la quantité de charges est plus élevée : les mélanges contenant 100phr de charges sont plus raides que les mélanges contenant 33phr de charges, qui sont eux même plus raides que le mélange sans charge.

Pour un niveau de déformation donné, le traitement de surface des charges entraîne une augmentation des contraintes : à proportion de charges égale, les mélanges comprenant des charges TATH sont plus raides que les mélanges comportant des charges ATH. Cet écart de contraintes pourrait avoir pour origine :

- une rigidité accrue des mélanges TATH, provenant des interphases charges-matrice composées de liaisons fortes
- un relâchement des efforts dans les mélanges ATH, provenant de potentielle décohésion des charges

Avec des mélanges identiques, les résultats de traction de Shabani [11] sont similaires.

### 4.1.2 Module de traction

Le module de traction permet de quantifier la raideur des matériaux à de faibles déformations. La comparaison des valeurs calculées pour les cinq mélanges montrent que l'augmentation de la proportion de charges ATH et TATH entraîne une augmentation du module de traction (Figure 86) : l'ajout de 33phr et de 100phr de charge entraîne une augmentation moyenne de 46% et de 146%, respectivement, par rapport au mélange non chargé.

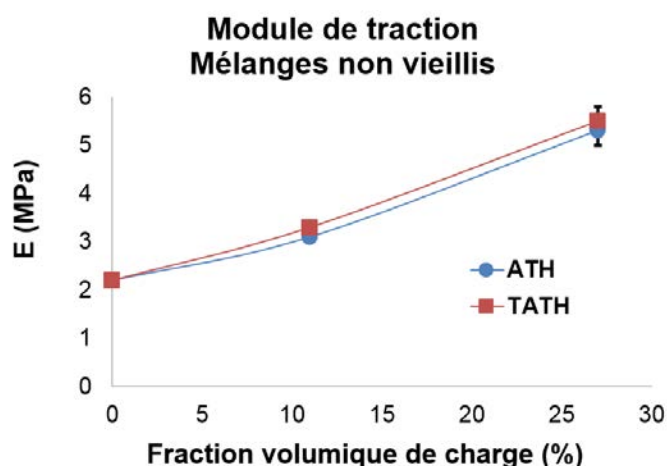


Figure 86 – Evolution de module de traction en fonction de la proportion de charges – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - déterminés à 5% de déformation – Moyennes et écarts type déterminés à partir de 5 mesures

L'influence du traitement de surface sur les valeurs du module est négligeable, considérant les écarts-types (Tableau 3).

Mélange	Module de traction (MPa)
EPDM	2,2 ( $\pm 0,1$ )
33 ATH	3,1 ( $\pm 0,1$ )
33 TATH	3,3 ( $\pm 0,04$ )
100 ATH	5,3 ( $\pm 0,3$ )
100 TATH	5,5 ( $\pm 0,3$ )

Tableau 3 – Modules de traction des cinq mélanges non vieillis

L'apport du traitement de surface au comportement mécanique, se faisant par une amélioration des interactions du réseau EPDM avec les charges, ne semble pas se manifester aux faibles déformations, où le module est calculé. Les courbes de traction précédentes ont montré que l'augmentation des contraintes dans les mélanges TATH, ne se manifestait qu'à partir d'environ 50% de déformation pour les mélanges contenant 100phr de charges, et de 125% de déformation pour les mélanges chargés à 33phr. Ce constat laisse supposer que la différence de contraintes entre les mélanges ATH et TATH proviendrait principalement d'un phénomène de décohésion des charges ATH, ne se produisant qu'à partir d'un certain niveau de déformation, et engendrant des contraintes plus faibles dans les mélanges ATH.

Les très faibles différences de module entre les mélanges ATH et TATH laissent alors supposer que la participation des interphases charges-matrice, créées par le traitement de surface, influence que d'une manière négligeable la raideur des mélanges, du moins à de faibles déformations.

Avec des mélanges identiques, les valeurs de module de traction de Shabani [11] sont un peu plus élevées. L'influence de la proportion de charges et du traitement de surface est identique.

### 4.1.3 Propriétés à la rupture

#### 4.1.3.1 Contrainte à la rupture

Le raidissement du comportement par les charges ATH et TATH se manifeste également par une augmentation de la contrainte à la rupture, représentée sur la Figure 87. Par rapport au mélange non chargé, l'ajout de 100phr de charges entraîne une augmentation de 153% pour les ATH et de 667% pour les TATH.

L'effet du traitement de surface conduit à des valeurs de contraintes à la rupture beaucoup plus élevées, de 86% dans le mélange chargé à 33phr, et de 203% dans le mélange chargé à 100phr.

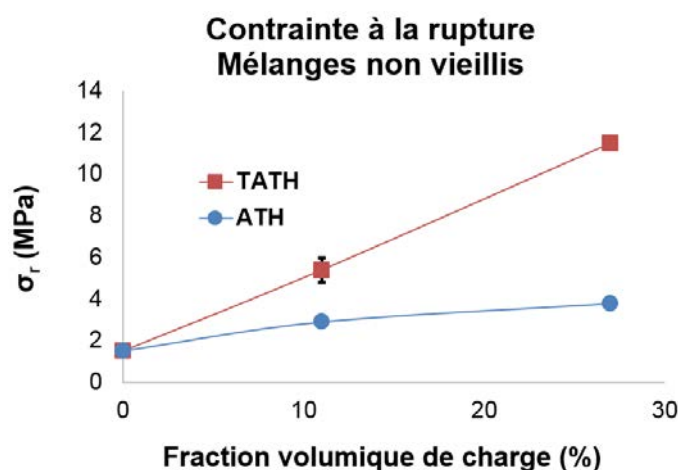


Figure 87 - Evolution de la contrainte à la rupture en fonction de la proportion de charges – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH – Moyennes et écarts type déterminés à partir de 5 mesures

Avec des mélanges identiques, les résultats de traction de Shabani [11] montrent une influence de la proportion de charges et du traitement de surface sur la contrainte à la rupture qui est identique. Cependant, la contrainte à la rupture du mélange 33TATH est inférieure à celle du mélange 100ATH, contrairement aux résultats de la présente étude.

#### 4.1.3.2 Déformation à la rupture

La présence des charges entraîne également une augmentation de la capacité maximale d'élongation des mélanges (Figure 88) : la déformation à la rupture est plus élevée dans les mélanges chargés que dans l'EPDM.

Considérant les écarts-types, la différence entre le mélange 33 ATH et 100 ATH est négligeable, et mène à considérer que leur capacité maximale d'élongation est similaire. Dans le cas des mélanges ayant des charges non traitées, la proportion de charges ne semble donc pas avoir d'influence sur la déformation à la rupture.

L'allongement à la rupture des mélanges contenant 33phr de charges ATH et TATH étant identiques, il peut en être conclut que le traitement de surface n'influence pas la déformation à la rupture à ce niveau de charges. Par contre la présence de 100phr de charges traitées entraîne une déformation à la

rupture plus faible que dans les autres mélanges chargés. Cela a été supposé provenir du fait que les contraintes sont bien plus élevées dans le mélange 100 TATH que dans les autres, engendrant la rupture prématurée de l'éprouvette.

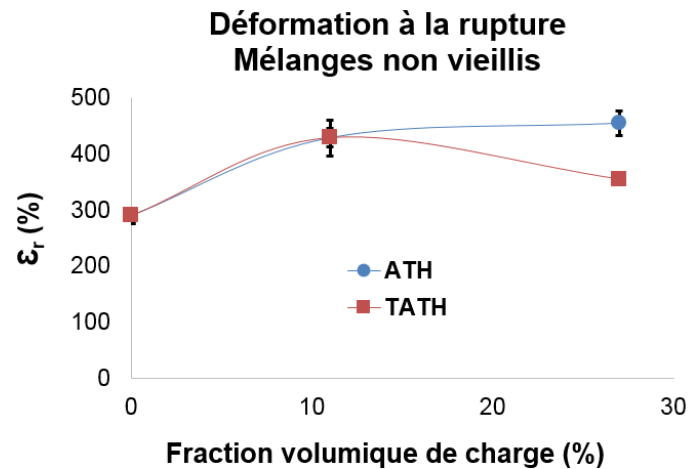


Figure 88 – Evolution de la déformation à la rupture en fonction de la proportion de charges – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH – Moyennes et écarts type déterminés à partir de 5 mesures

Avec des mélanges identiques, les résultats de traction de Shabani [11] montrent une influence de la proportion de charges et du traitement de surface sur la déformation à la rupture qui est identique. A l'exception du mélange 100TATH, qui a une capacité d'élongation supérieure à celle de tous les autres mélanges. Aucune donnée ne semble pouvoir justifier de cette différence.

#### 4.1.3.3 Energie de rupture

L'énergie de rupture, qui est l'énergie par unité de volume nécessaire pour rompre les éprouvettes en traction, permet de quantifier les constats faits à partir des courbes de traction : l'énergie de rupture augmente avec le taux de charge (Figure 89), ce qui est la conséquence de l'augmentation des contraintes et des propriétés à la rupture constatée précédemment. Par rapport au mélange non chargé, l'ajout de 100phr de charges entraîne une augmentation de 260% pour les ATH et de 540% pour les TATH.

De même, le traitement de surface entraîne une augmentation de l'énergie de rupture, de par le fait que les contraintes sont plus élevées dans les mélanges TATH que dans les mélanges ATH : l'énergie de rupture est plus élevée de 49% avec 33phr de charges traitées, et de 78% avec 100phr de charges traitées.

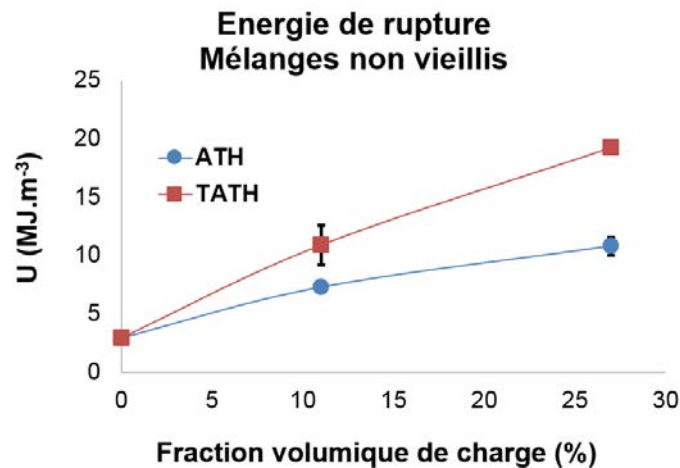


Figure 89 – Evolution de l'énergie de rupture en fonction de la proportion de charges – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH – Moyennes et écarts type déterminés à partir de 5 mesures

#### 4.1.4 Comportement viscoélastique

Afin d'étudier le comportement viscoélastique, une vitesse de sollicitation et une température d'essai différentes ont été appliquées lors des essais de traction. Par manque de temps, et d'intérêt dans le cadre de cette étude, ces essais se sont limités aux mélanges 100 ATH.

Une comparaison a été effectuée entre des résultats d'essais de traction réalisés à 50mm/min (comme précédemment) et à 500mm/min, afin de connaître l'influence de la vitesse de sollicitation sur la réponse mécanique du mélange 100 ATH. Il s'est avéré, comme le montre la Figure 90, que la différence entre les vitesses d'étirement testées est trop faible pour avoir un impact sur les résultats de traction : les courbes contrainte-déformation obtenus à 50mm/min sont quasiment identiques à celle obtenus à 500mm/min.

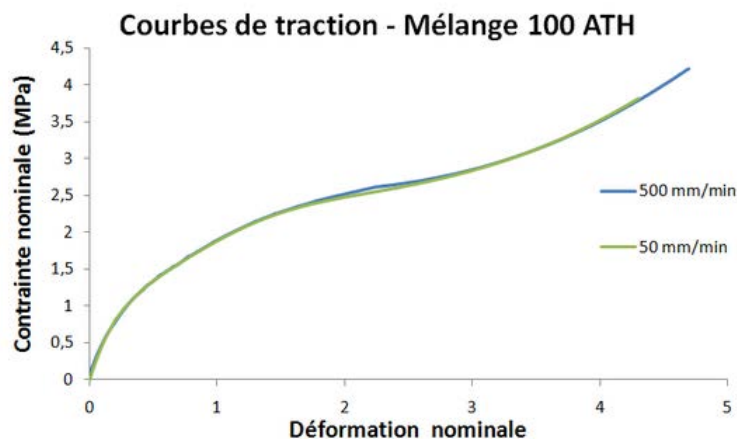


Figure 90 – Courbes de traction du mélange 100 ATH non vieilli, sollicité à 50mm/min (courbe verte) et 500mm/min (courbe bleue)

Des essais de traction ont été réalisés à 100°C, afin d'étudier l'influence de la température d'essai sur la réponse mécanique du mélange 100 ATH. La comparaison de ces résultats avec ceux provenant des essais précédents, effectués à 20°C, montre que l'augmentation de la température entraîne une fragilisation du comportement (Figure 91) : à 100°C, pour un niveau de déformation donnée, les contraintes sont plus élevées, et la déformation à la rupture est plus faible de 270% en moyenne.

Ce résultat a été supposé provenir de la diminution du comportement dissipatif lors de l'augmentation de la température ainsi que d'une augmentation de la raideur par effet entropique [1], qui entraîne lors de la sollicitation une augmentation des efforts dans l'éprouvette, conduisant à sa rupture précoce. Ces résultats montrent une forte dépendance de l'élongation à la rupture à la dissipation.

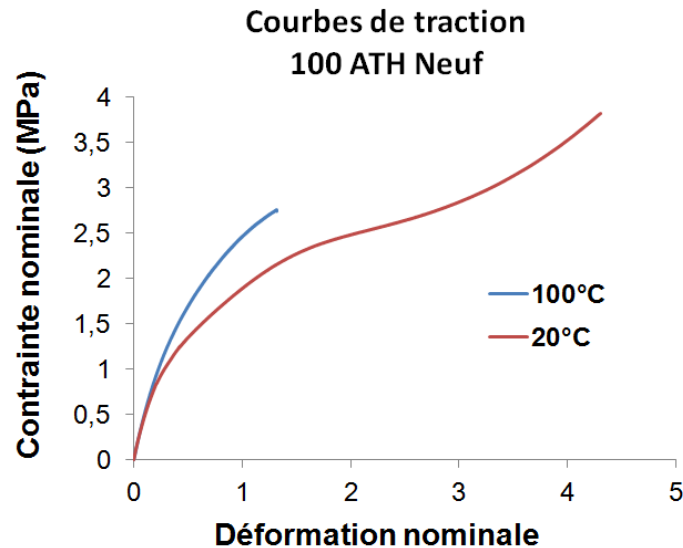


Figure 91 - Courbes de traction du mélange 100 ATH non vieilli, sollicité à 20°C (courbe rouge) et à 100°C (courbe bleue)

## 4.2 Essais de traction cycliques

### 4.2.1 Adoucissement cyclique des contraintes

Les essais de traction cyclique réalisés sur les cinq mélanges de l'étude ont illustré l'effet Mullins, qui est un adoucissement des contraintes s'opérant entre deux chargements identiques et successifs. Ce phénomène a été justifié comme pouvant provenir :

- De la rupture des chaînes les plus courtes du réseau [28]
- de la rupture des agglomérats de charges, et/ou une réorganisation du réseau de charges [29]
- de la rupture des liaisons faibles entre les charges et la matrice [30] : par le détachement et/ou par la rupture de chaînes liant le réseau aux charges [32], ou bien liant les charges entre elles [31].

L'effet Mullins est illustré par la Figure 19, qui représente les deux cycles successifs allant jusqu'à 100% de déformation, appliquées au mélange 100 TATH non vieilli. Les contraintes lors de la charge du premier cycle (courbe bleue) sont plus élevées que les contraintes lors de la charge du second cycle (courbe rouge). Le phénomène a une allure similaire sur les quatre autres mélanges.

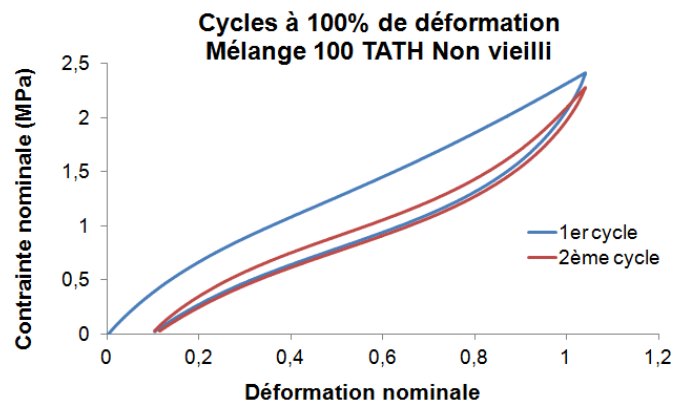


Figure 92 – Courbes de traction cycliques du mélange 100 TATH non vieilli – Courbe bleue : 1<sup>er</sup> cycle de 100% de déformation – Courbe rouge : 2<sup>ème</sup> cycle de 100% de déformation

Afin de pouvoir quantifier cet adoucissement, en fonction de la quantité de charges et de la présence du traitement de surface, la diminution de la contrainte maximale entre le premier et le second cycle a été calculée pour chacun des cinq mélanges. L'évolution de cette diminution des contraintes en fonction de la proportion de charges est représentée sur la Figure 93, après une déformation de 100% (à gauche) et de 200% (à droite). Les résultats montrent que l'adoucissement des contraintes est plus élevé lorsque la quantité de charges augmente, signifiant que l'effet Mullins est amplifié par l'augmentation de la proportion de charges. Ce constat est en accord avec les hypothèses expliquant l'adoucissement des contraintes par une rupture des liaisons faibles entre les charges et la matrice.

Les résultats montrent également que le traitement de surface des charges n'influence pas la diminution des contraintes. L'effet Mullins semble identique dans les mélanges ATH et TATH. Ce résultat suppose, qu'à ces niveaux de déformation, aucun phénomène de décohésion des charges ATH ne participe à l'adoucissement des contraintes, de même qu'aucune rupture des liaisons chimiques entre les charges TATH et l'EPDM n'engendre une diminution supplémentaire des contraintes.

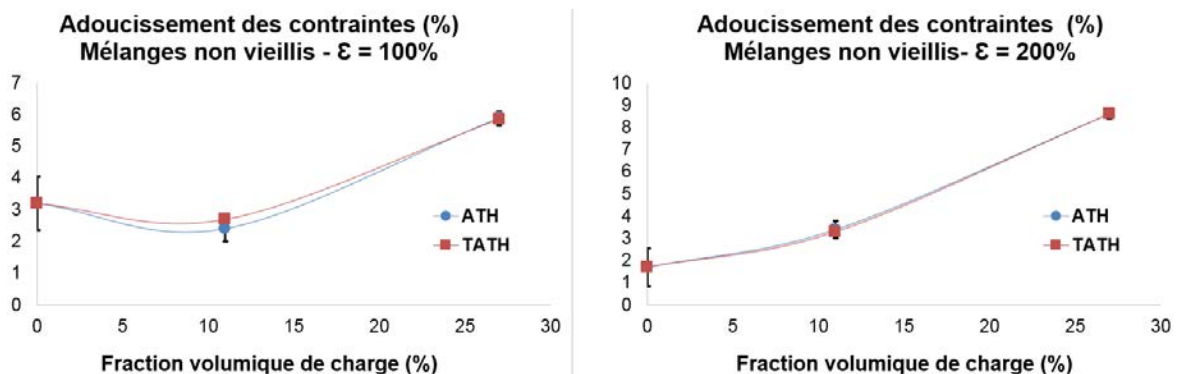


Figure 93 – Evolution, en fonction de la fraction de charges, de la diminution de la contrainte maximale entre le premier et le second cycle à 100% de déformation (à gauche), et à 200% de déformation (à droite) – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Moyennes et écarts type déterminés à partir de 3 mesures

Ces résultats montrent aussi que l'augmentation de la quantité de charges entraîne une plus grande dépendance de l'adoucissement des contraintes à la déformation (Figure 94) : plus l'élongation appliquée est élevée plus la diminution des contraintes est importante dans les mélanges chargés. Cela est amplifié par l'augmentation de la fraction de charges, ce qui est en accord avec les hypothèses expliquant l'effet Mullins.

Toutefois il est à noter que, considérant les écarts types, l'adoucissement des contraintes du mélange non chargé semble inchangé par l'amplitude des déformations, sans que cela puisse être justifié de manière convaincante par les hypothèses expliquant l'effet Mullins citées précédemment.

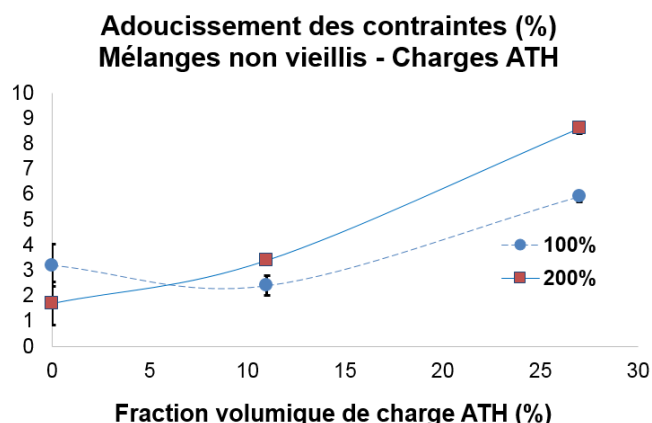


Figure 94 - Evolution, en fonction de la fraction de charges ATH, de la diminution de la contrainte maximale entre le premier et le second cycle à 100% de déformation (courbe bleue), et à 200% de déformation (courbe rouge) - Moyennes et écarts type déterminés à partir de 3 mesures

#### 4.2.2 Comportement dissipatif

Les essais de traction cycliques réalisés sur les cinq mélanges non vieillis ont permis d'évaluer leur comportement dissipatif, ainsi que l'influence des charges et du traitement de surface sur celui-ci.

La dissipation a été estimée à travers la proportion d'énergie dissipée relative à l'énergie apportée à l'éprouvette. Pour cela il a été considéré le rapport de l'hystérèse de Mullins par l'énergie apportée à l'éprouvette lors de la première charge (Figure 95), et le rapport de l'hystérèse stabilisée par l'énergie de la seconde charge (Figure 96). Le tracé de ces deux rapports en fonction de la proportion de charge a été effectué pour les cycles de 100% de déformation (graphiques de gauche) et de 200% de déformation (graphiques de droite).

Quelques que soit le rapport considéré, ou bien la déformation maximale appliquée, les résultats montrent une augmentation de la proportion d'énergie dissipée, relativement à l'énergie apportée, lorsque la quantité de charges augmente. La présence des charges entraîne une plus grande dissipation d'énergie visqueuse, qui est supposée provenir des frottements supplémentaires qu'elles induisent.

Le traitement de surface ne semble pas affecter le comportement dissipatif du matériau.

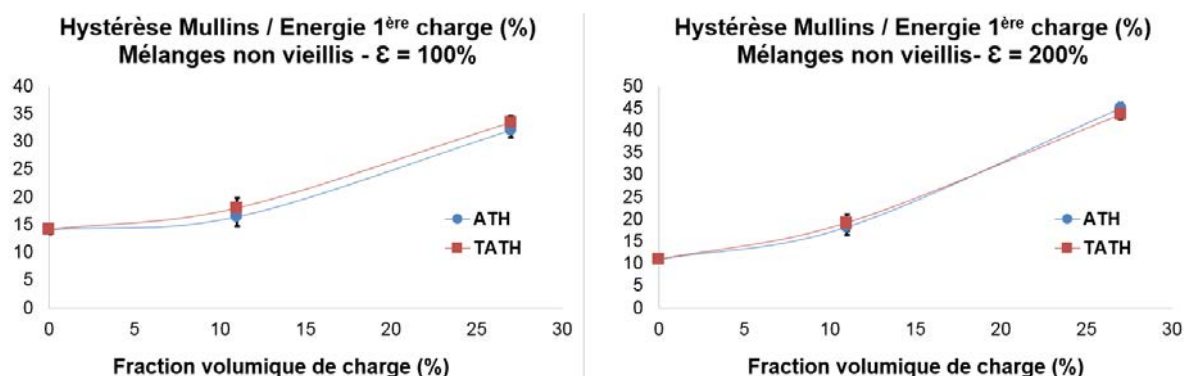


Figure 95 - Evolution, en fonction de la fraction de charge, du rapport de l'hystérèse de Mullins par l'énergie de 1<sup>ère</sup> charge à 100% de déformation (à gauche) et à 200% de déformation (à droite) - Courbe bleue : charges ATH - Courbe rouge : charges TATH - Moyennes et écarts type déterminés à partir de 3 mesures



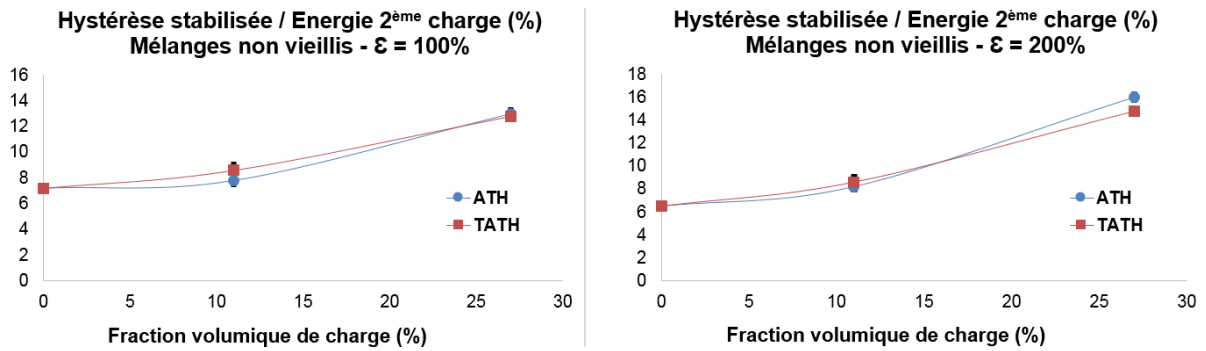


Figure 96 - Evolution, en fonction de la fraction de charge, du rapport de l'hystérèse de stabilisée par l'énergie de 2<sup>nd</sup> charge à 100% de déformation (à gauche) et à 200% de déformation (à droite) – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Moyennes et écarts type déterminés à partir de 3 mesures

Ces mesures ont également montré que la proportion d'énergie dissipée augmente avec le niveau de déformation du matériau, seulement dans le cas des mélanges chargé à 100phr. Les mélanges chargés à 33phr et le mélange non chargé ont une proportion d'énergie dissipée qui est quasiment identique suite à une déformation de 100% et de 200% (Figure 97). Une quantité de charges minimale semble être nécessaire pour que le comportement dissipatif soit sensible à la déformation appliquée.

Ces résultats laissent supposer que la dissipation induite par le frottement des chaînes du réseau est indépendant de l'élongation, contrairement aux mécanismes dissipatifs due à la présence des charges.

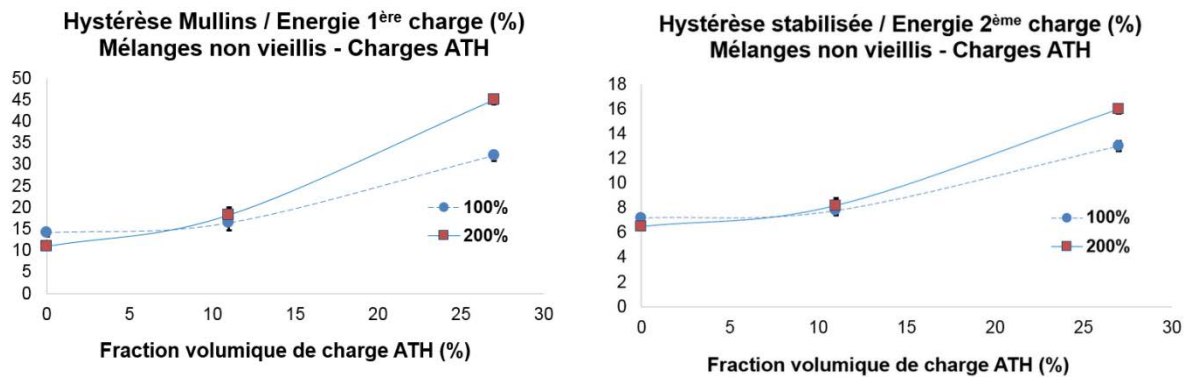


Figure 97 - Evolution, en fonction de la fraction de charge ATH, du rapport de l'hystérèse de Mullins par l'énergie de 1<sup>ère</sup> charge (à gauche) et de l'hystérèse de stabilisée par l'énergie de 2<sup>nd</sup> charge (à droite) – Courbe bleue : 100% de déformation – Courbe rouge : 200% de déformation - Moyennes et écarts type déterminés à partir de 3 mesures

#### 4.2.3 Déformations rémanentes

La réalisation d'essais cycliques a également permis de déterminer les déformations rémanentes. Les résultats montrent qu'elles augmentent avec l'amplitude des cycles (Figure 98) : les déformations rémanentes suite à l'application d'un cycle à 200% sont supérieures d'environ 90% (moyenne sur les cinq mélanges) à celles mesurées après une déformation de 100%.

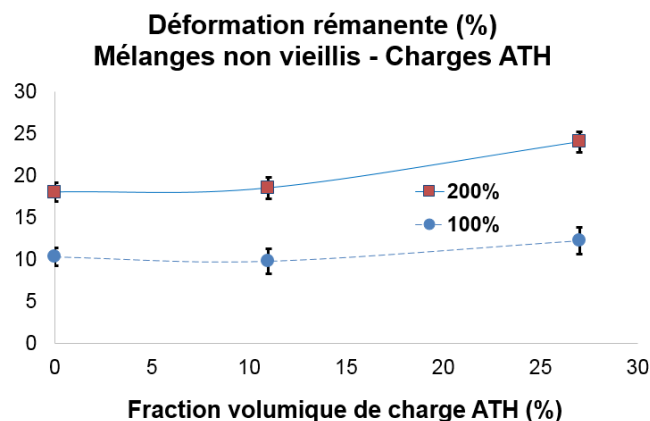


Figure 98 - Evolution, en fonction de la fraction de charges ATH, de la déformation rémanente après l'application d'une déformation de 100% (courbe bleue), et de 200% (courbe rouge) - Moyennes et écarts type déterminés à partir de 3 mesures

Les déformations rémanentes augmentent faiblement avec la proportion de charges (Figure 99) : les valeurs des mélanges chargées à 100phr sont supérieures à celle du mélange non chargé de 8% après une déformation de 100% et de 30% après une déformation de 200%.

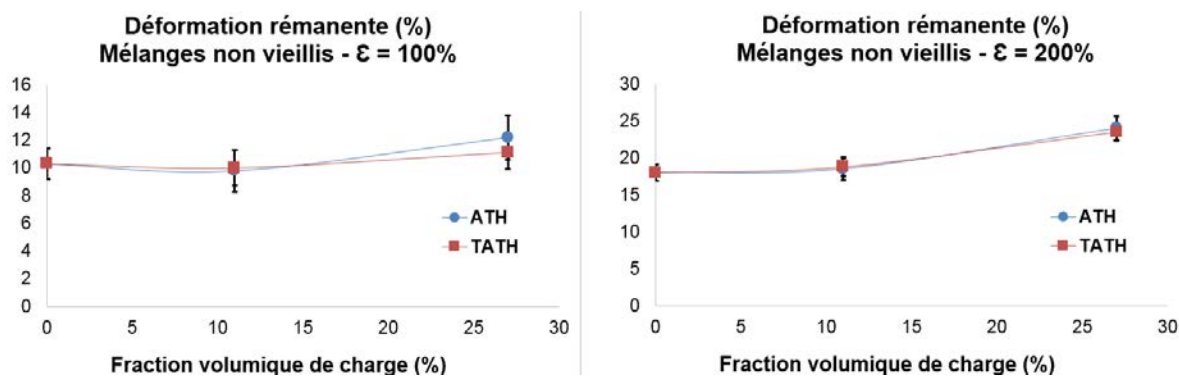


Figure 99 - Evolution, en fonction de la fraction de charge, de la déformation rémanente après un cycle à 100% de déformation (à gauche) et à 200% de déformation (à droite) – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Moyennes et écarts type déterminés à partir de 3 mesures

Le fait que la déformation rémanente dépende de manière non négligeable de l'amplitude des cycles appliqués, et soit relativement peu sensible à la proportion de charges, est en accord avec le fait que ce phénomène est attribué principalement à l'alignement du réseau de chaînes dans la direction de sollicitation de l'éprouvette, et, dans une moindre mesure, à l'alignement des charges.

### 4.3 DMA

Les sollicitations dynamiques et les variations de température des essais de DMA permettent d'étudier le caractère viscoélastique des matériaux, en soulignant la forte dépendance à la température du comportement des mélanges de l'étude. Pour cela il a été mesuré l'évolution, en fonction de la température, du module de conservation  $E'$  (représentatif de la raideur), du module de perte  $E''$  (représentatif de la dissipation), et du facteur d'amortissement  $\tan\delta$  des cinq mélanges non vieillis.

### 4.3.1 Module de conservation

#### 4.3.1.1 Evolution en fonction de la température

*L'évolution en fonction de la température du module de conservation suit la même tendance pour les cinq mélanges de l'étude. Il a donc été représenté que les résultats du mélange 100 ATH pour illustrer les variations (Figure 100).*

Lorsque la température des mélanges est en dessous de la  $T_g$ , la mobilité du réseau est minimale, et le module de conservation est égal à sa valeur maximale. A partir de la  $T_g$ , le module diminue fortement jusqu'à atteindre le plateau caoutchoutique, où il se stabilise autour d'une valeur d'équilibre.

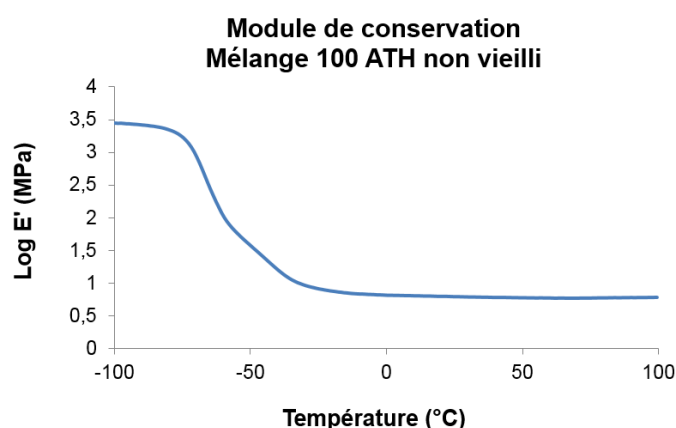


Figure 100 – Evolution du logarithme du module de conservation en fonction de la température du mélange 100 ATH non vieilli

Une fois le comportement caoutchoutique atteint, le module continue à décroître faiblement jusqu'à 60°C, puis augmente légèrement par effet entropique (Figure 101).

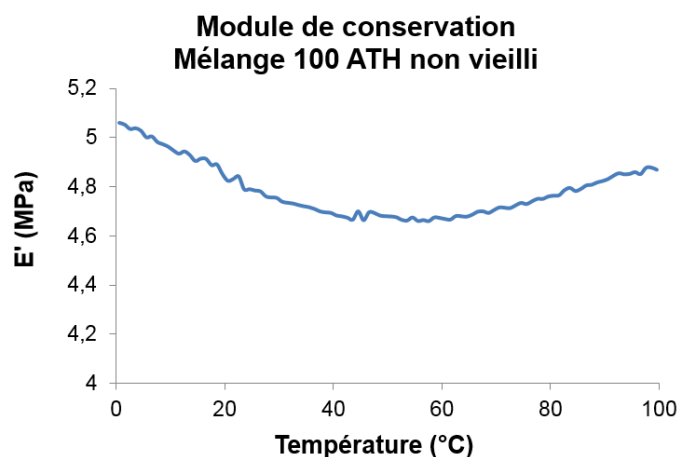


Figure 101 – Evolution du module de conservation, en fonction de la température, du mélange 100 ATH non vieilli

#### 4.3.1.2 Valeurs à 20°C des cinq mélanges

La comparaison des valeurs du module de conservation à 20°C des cinq mélanges (Figure 102) confirment l'évolution de la raideur, en fonction du taux de charge, mesurée par essais de traction :

plus le mélange est chargé plus le module de conservation est élevé. Et le traitement de surface des charges TATH n'influence pas les valeurs mesurées.

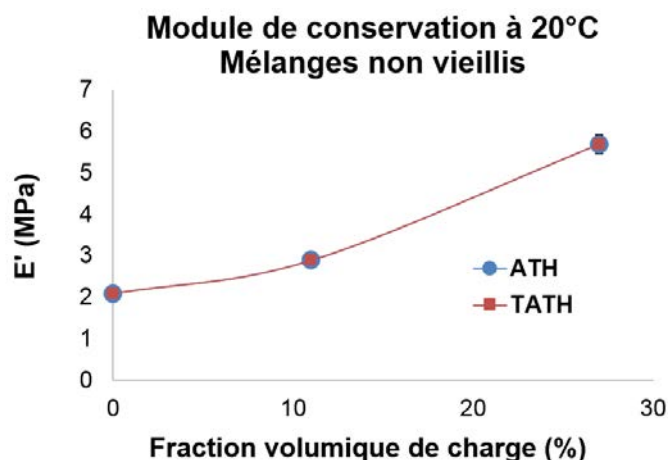


Figure 102 – Evolution, en fonction du taux de charges, du module de conservation à 20°C – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Valeurs moyennes déterminées à partir de 3 mesures

La comparaison du module de conservation avec le module de traction montre de faibles différences de valeurs, jugées négligeables comparativement aux écarts types (Figure 103).

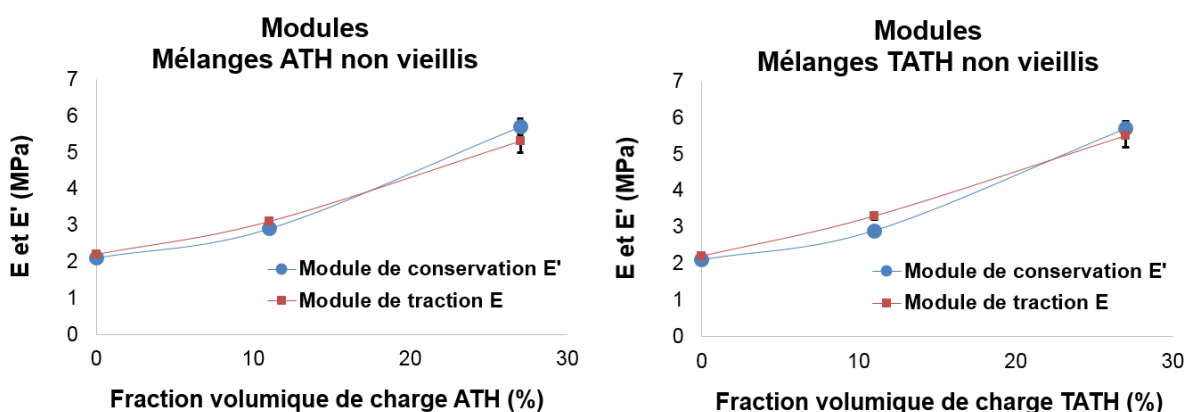


Figure 103 - Evolution, en fonction du taux de charges, du module de conservation à 20°C (courbe bleue) et du module de traction (courbe rouge) – A gauche : charges non traitées ATH – A droite : charges traitées TATH

#### 4.3.1.3 Dépendance à la déformation

En faisant varier l'amplitude des cycles appliqués aux éprouvettes, les mesures de DMA permettent de mettre en évidence l'effet Payne [3], qui se traduit par une diminution du module de conservation lorsque la déformation appliquée augmente (Figure 104). Cet effet se justifie par la diminution de la raideur du matériau par la rupture progressive des chaînes inter-particulaires au fur et à mesure de l'augmentation de l'élongation de l'éprouvette.

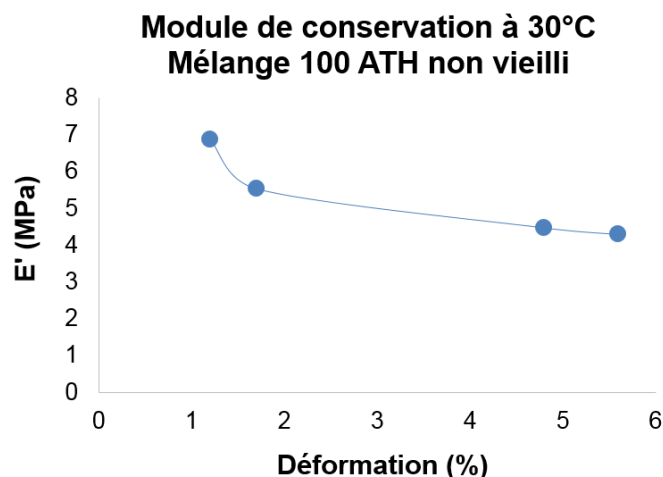


Figure 104 – Evolution du module de conservation à 30°C du mélange 100 ATH en fonction de la déformation maximale appliquée

### 4.3.2 Module de perte

#### 4.3.2.1 Evolution en fonction de la température

*L'évolution en fonction de la température du module de perte suit la même tendance pour les cinq mélanges de l'étude. Il a donc été représenté que les résultats du mélange 100 ATH pour illustrer les variations (Figure 105).*

A une température inférieure à la  $T_g$ , le module de perte, qui est représentatif du comportement dissipatif du mélange, augmente avec la température, jusqu'à atteindre un maximum. Cela provient du gain de mobilité du réseau, qui entraîne une augmentation des frottements entre les chaînes, produisant de la dissipation d'énergie.

Lorsque la température devient supérieure à la  $T_g$ , le module de perte décroît avec la température, de par la diminution des propriétés viscoélastique avec la chaleur.

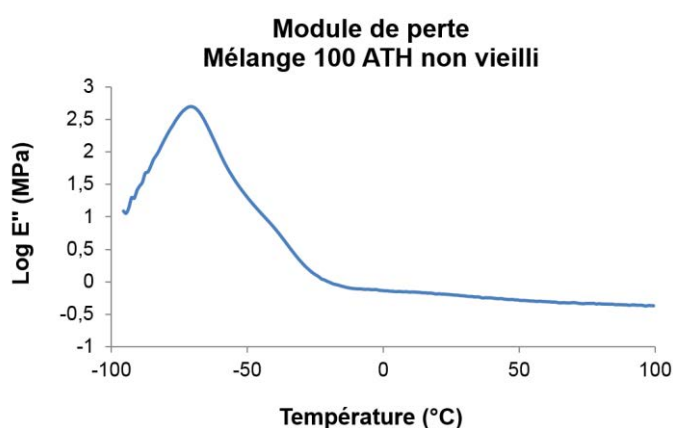


Figure 105 - Evolution du logarithme du module de perte E'' en fonction de la température – Mélange 100 ATH non vieilli

#### 4.3.2.2 Valeurs à 20°C des cinq mélanges

La comparaison des valeurs du module de perte à 20°C montre que celui-ci augmente avec la proportion de charges (Figure 106). Comme indiqué par les résultats de traction cyclique, l'ajout de charges augmente le caractère dissipatif des mélanges. La présence des charges entraîne une plus grande dissipation d'énergie visqueuse de par les frottements supplémentaires qu'elles induisent.

Le traitement de surface n'influence pas la valeur du module de perte.

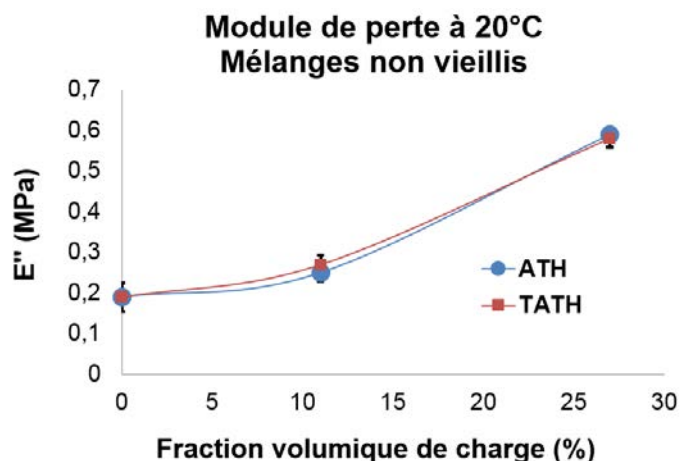


Figure 106 - Evolution, en fonction du taux de charges, du module de perte à 20°C – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Valeurs moyennes déterminés à partir de 3 mesures

#### 4.3.3 Facteur d'amortissement – Température de transition vitreuse

La température de transition vitreuse est déterminée comme étant égale à la température où le facteur de perte  $\tan\delta$  est maximum (Figure 73). Les résultats (Figure 107) montrent, malgré des écarts types élevés, que la  $T_g$  semble augmenter avec la proportion de charge. Les valeurs des mélanges chargés à 100phr sont 10% supérieures à celle de l'EPDM. Cela peut être justifié par les analyses RMN de Berriot et *al* ([4, 5]), qui ont mis en évidence la présence d'une interphase entre la matrice et les charges, ayant une densité de réticulation plus élevée. Il peut être supposé que cette faible augmentation de la  $T_g$  dans les mélanges chargés, synonyme d'une mobilité plus faible, puisse provenir de ces interphases.

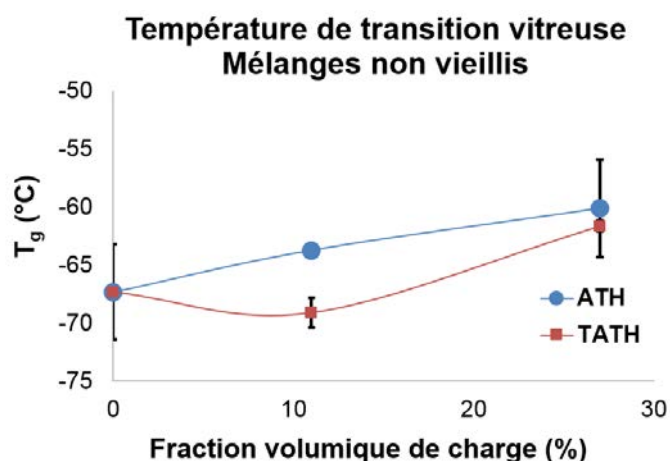


Figure 107 – Evolution, en fonction du taux de charges, de la température de transition vitreuse – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Valeurs moyennes déterminées à partir de 3 mesures

## 4.4 Essais de fissuration

### 4.4.1 Essais de propagation de fissure cycliques

Les essais de fissuration cycliques ont été réalisés uniquement avec le mélange non chargé et le mélange 100 ATH.

Les résultats montrent que la vitesse de propagation de fissure du mélange 100 ATH est inférieure de 650%, en moyenne, à celle de l'EPDM (Figure 108). L'ajout de charge entraîne donc une augmentation de la résistance à la fissuration. Ceci s'explique par le fait que les charges sont à l'origine d'une augmentation du comportement dissipatif, comme l'ont montré les résultats de traction cyclique et de DMA, qui induit une augmentation de la résistance à la propagation de fissure [34].

La dépendance de la vitesse de fissuration au taux de restitution d'énergie est identique pour les deux mélanges : l'écart de vitesse entre un essai où le taux de restitution d'énergie appliqué est de  $200 \text{ J.m}^{-2}$  et de  $300 \text{ J.m}^{-2}$  est d'environ 50% pour les deux mélanges.

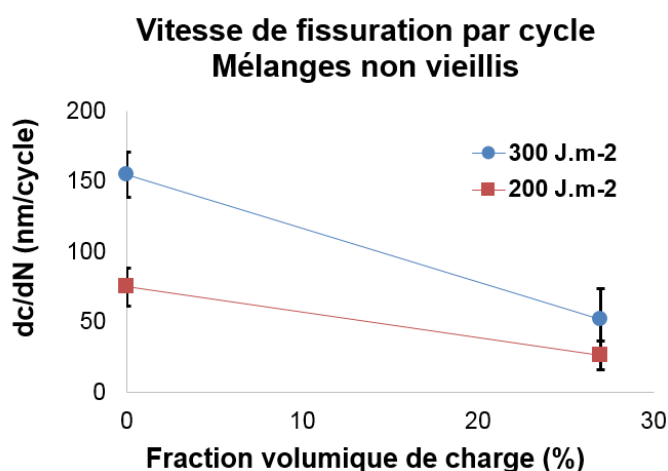


Figure 108 – Evolution, en fonction de la proportion de charges, de la vitesse de propagation de fissure moyenne par cycle des mélanges non chargé et 100 ATH non vieillis – Courbe rouge : taux de restitution d'énergie appliqué est de  $200 \text{ J.m}^{-2}$  - Courbe bleue : taux de restitution d'énergie appliqué est de  $300 \text{ J.m}^{-2}$

#### 4.4.2 Essais de fissuration monotones

Les essais de fissuration monotones ont été réalisés uniquement avec le mélange 100 ATH. Le taux de restitution d'énergie critique mesuré est de  $2871 \text{ J.m}^{-2}$  ( $\pm 131$ ). N'ayant pu trouver dans la littérature des résultats de fissuration monotones réalisées sur des éprouvettes PS en EPDM, il n'a pu être fait de comparaison afin d'évaluer ce résultat.

### 4.5 DSC

Les essais de DSC ont été limités au mélange 100 ATH.

#### 4.5.1 Température de transition vitreuse et cristallinité

Le thermogramme DSC (Figure 109) ne montre pas de variations du flux de chaleur caractéristique de la fusion des cristallites. Ceci confirme que le taux de cristallinité est suffisamment faible pour être négligé.

La température de transition vitreuse du mélange 100 ATH non vieilli est de  $-43.1^{\circ}\text{C}$  ( $\pm 1.6$ ). Les valeurs trouvées dans la littérature sont majoritairement comprises entre  $-53^{\circ}\text{C}$  et  $-40^{\circ}\text{C}$  ([11, 35, 36, 37, 38, 39]), pour des EPDM amorphes ou semi-cristallin, non chargés ou comprenant des charges ATH ou de noir de carbone.

La Tg obtenue précédemment par DMA est de  $-61.1^{\circ}\text{C}$ . Cet écart de valeur non se justifie par le fait que ces deux techniques utilisent des méthodes de détermination de la Tg différente : la DSC se base sur une variation de flux de chaleur et la DMA sur une variation de relaxation mécanique.

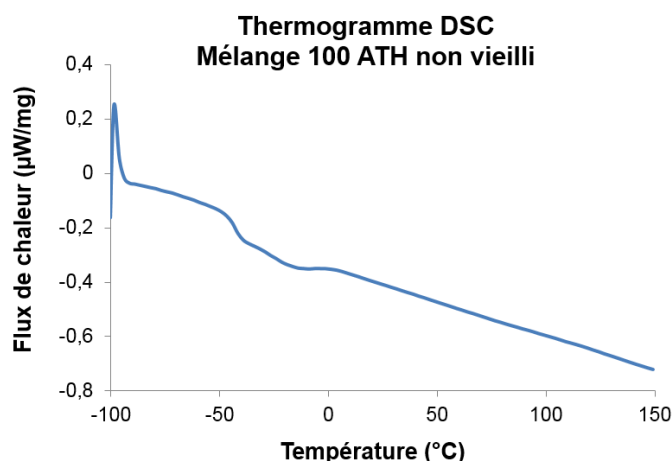


Figure 109 – Thermogramme DSC du mélange 100 ATH non vieilli

#### 4.5.2 Temps d'induction à l'oxydation

Bien qu'aucun antioxydant n'ai été ajouté au matériau lors de sa formulation et vulcanisation, il est toujours possible d'en trouver des traces dans la gomme EPDM, car les fournisseurs en ajoutent de



faibles doses dans les matériaux afin d'éviter leur vieillissement durant leur stockage et leur mise en forme. Des mesures d'OIT ont été effectuées sur le mélange 100 ATH non vieilli, afin de déterminer la durée pendant laquelle le matériau, soumis à une température de 220°C, est protégé de la dégradation par la présence potentielle d'antioxydants. Les mesures fournissent des temps d'induction égale à 27 secondes ( $\pm 1.5$ ). Ces valeurs confirment la présence d'une faible concentration d'antioxydants.

#### 4.6 Mesures de densité

Les mesures de densité montrent que l'ajout des charges augmente la densité du mélange (Figure 110), car celles-ci ont une masse volumique supérieure à celle de la matrice d'EPDM : 2.4g/mol pour les charges, et 0.87g/mol pour la matrice.

Le traitement de surface ne faisant pas varier la densité de la charge, les mélanges ATH et TATH ont des densités identiques.

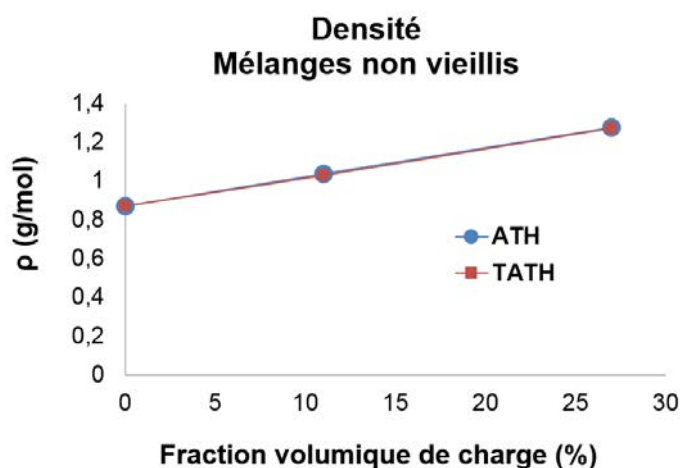


Figure 110 – Evolution, en fonction du taux de charges, de la densité – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Valeurs moyennes déterminées à partir de 5 mesures

#### 4.7 Mesures de gonflement

Les mesures de gonflement ont permis de calculer le taux de gonflement, la densité de réticulation, la masse molaire entre nœuds de réticulation et la fraction soluble, en utilisant la théorie de Flory et *al* [22] pour l'EPDM, et l'extension de *raus* [23] pour les mélanges chargés.

Le taux de gonflement diminue légèrement avec la fraction de charges (Figure 111) : la valeur du mélange 100 TATH est de 19% inférieure à celle de l'EPDM. Ces écarts peuvent être imputés soit à des légères différences de concentration de chaînes actives, soit à un défaut dans la prise en considération de l'influence des charges dans le processus de gonflement par les équations de *raus*.

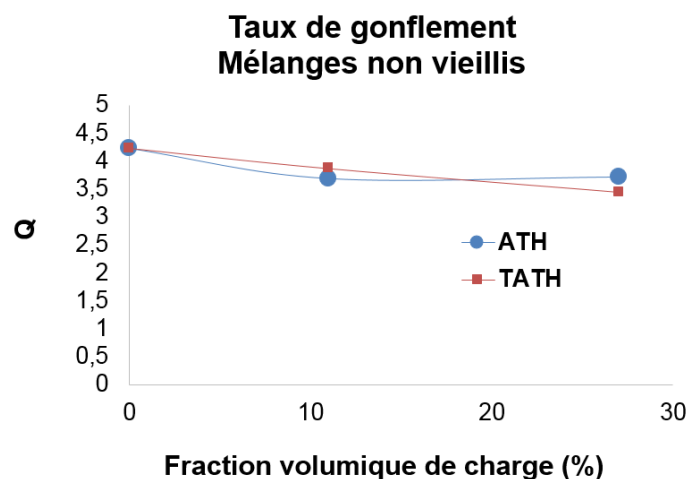


Figure 111 - Evolution, en fonction du taux de charges, du taux de gonflement – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Valeurs moyennes déterminés à partir de 5 mesures

Les résultats trouvés dans la littérature sont peu nombreux et contradictoires concernant l'influence des charges. Les mesures de gonflement de Planes [13] réalisées sur un EPDM semi-cristallin montrent une évolution similaire : l'ajout de 150phr de charges ATH entraîne une diminution d'environ 21% du taux de gonflement. Alors que les résultats de De Almeida [12] obtenus avec un EPDM identique à celui de la présente thèse, montrent que l'ajout de 150phr de charges ATH entraîne une augmentation d'environ 13% du taux de gonflement. Enfin les mesures de Shabani [11], réalisées sur un EPDM identique à celui de la présente thèse, montrent que l'ajout de 33phr et de 100phr de charges ATH n'entraîne aucune variation du taux de gonflement.

Les valeurs du taux de gonflement sont relativement proches pour les mélanges ATH et TATH. Les résultats de Planes [13] confirment ce constat. Par contre les mesures de De Almeida [12] montrent une diminution de 26% entre un mélange contenant 150phr charge ATH et un mélange chargé à 150phr de TATH.

Le tableau ci-dessous rassemble les différents paramètres calculés à partir des mesures de gonflement :

	Taux de gonflement	Densité réticulation (mol/L)	Masse molaire entre nœuds de réticulation (g/mol)	Fraction soluble (%)
<b>EPDM</b>	4,2 (± 0,1)	0,23 (± 0,02)	3770 (± 10)	1,9 (± 0,4)
<b>33 ATH</b>	3,7 (± 0,1)	0,26 (± 0,01)	3360 (± 70)	1,4 (± 0,1)
<b>33 TATH</b>	3,8 (± 0,1)	0,24 (± 0,01)	3580 (± 70)	1,2 (± 0,4)
<b>100 ATH</b>	3,7 (± 0,1)	0,24 (± 0,01)	3670 (± 60)	1,3 (± 0,3)
<b>100 TATH</b>	3,4 (± 0,1)	0,25 (± 0,01)	3480 (± 20)	1,4 (± 0,6)

Tableau 4 – Propriétés des cinq mélanges de l'étude calculées à partir des mesures de gonflement - Valeurs moyennes déterminés à partir de 5 mesures

Les concentrations de chaînes actives sont quasiment identiques pour les cinq mélanges, considérant les écarts types. La valeur moyenne est de 0.24 mol/litre. Ceci laisse supposer que le processus de réticulation n'a pas été influencé par la présence des charges, ni par le traitement de surface.

Les masses molaires entre nœuds de réticulation sont quasiment identiques pour les cinq mélanges, considérant les écarts types. La valeur moyenne est de 3570 g/mol.

Les fractions solubles sont quasiment identiques pour les cinq mélanges, considérant les écarts types.

## 4.8 Analyses thermogravimétriques (ATG)

Les mesures d'ATG ont permis de tracer l'évolution de la perte de masse des cinq mélanges en fonction de la température d'essai. Les thermogrammes obtenus (Figure 112) permettent de déterminer les températures de dégradation des mélanges, définies comme étant le minimum de la dérivée de ces courbes. La température de dégradation ainsi déterminée est quasiment identique pour chacun des cinq mélanges (Figure 113), relativement aux écarts types. Cette température est indépendante de la présence des charges, et correspond à la température où la matrice EPDM se dégrade.

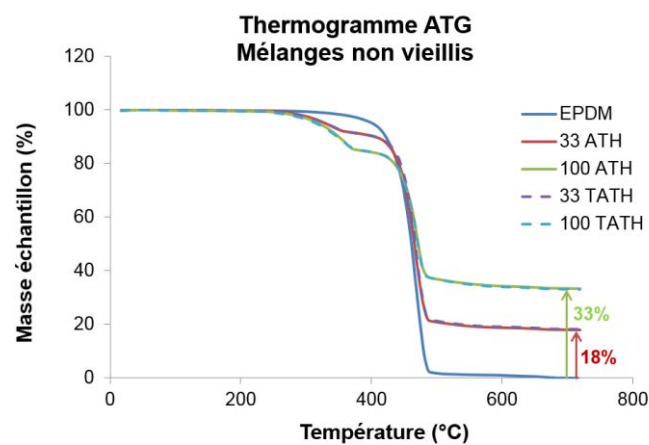


Figure 112 – Thermogramme ATG des cinq mélanges non vieillis : Evolution de la masse des échantillons en fonction de la température de l'essai

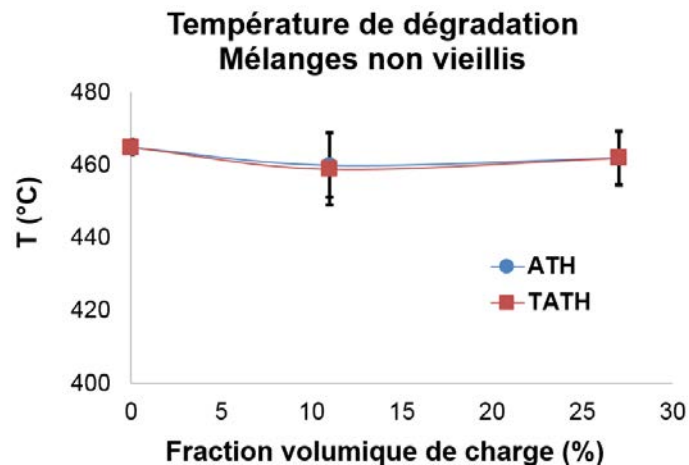


Figure 113 – Evolution, en fonction du taux de charges, de la température de dégradation – Courbe bleue : charges ATH – Courbe rouge : charges TATH - Valeurs moyennées déterminées à partir de 5 mesures

Les thermogrammes de la Figure 112 montrent que, contrairement à l'EPDM, les mélanges chargés subissent une perte de masse avant que la température de dégradation ne soit atteinte, se situant entre 250°C et 350°C. D'après Tertian et Papée [1] cette diminution provient de l'évacuation et de l'évaporation de l'eau produite par les charges. Ils ont montré que le trihydrate d'aluminium, constituant les charges, subit plusieurs transformations successives lorsqu'il est soumis à un

chargement thermique. Deux de ces transformations s'effectuent respectivement autour de 225/250°C, et autour de 300/350°C, et provoquent une perte d'eau.

De plus, Renaudin [2] a estimé que la perte d'eau totale d'une charge ATH est égale à 35% de sa masse. D'après cette estimation, à la fin d'un essai d'ATG ou la totalité de l'élastomère a été consommé, il est censé rester 65% de la masse totale des charges. Donc dans le cas d'un mélange chargé à 100phr (50% massique de charge) il devrait rester 32.5% de la masse totale de l'échantillon, et pour 33phr (25% massique de charges) 16.25% de la masse totale de l'échantillon resteront en fin d'essai. L'estimation de Renaudin est proche des résultats d'ATG ci-dessus, car en fin d'essais la masse d'échantillon restante est de 33% pour les deux mélanges chargés à 100phr, et de 18% pour les deux mélanges chargés à 33phr.

Les résultats, étant identiques pour les mélanges ATH et TATH, montrent que le traitement de surface des charges n'a pas d'influence sur ce phénomène de perte d'eau, ni sur la température de dégradation de l'EPDM.

## 4.9 Chromatographie d'exclusion stérique

Les mesures de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées par le laboratoire C2P2. Elles ont été limitées au mélange 100 ATH.

Les mesures, effectuées sur la fraction soluble extraite d'échantillons du mélange 100 ATH non vieilli, fournissent une valeur de la masse molaire en masse  $M_w$  égale à 17278 g/mol, et de la masse molaire en nombre  $M_n$  égale à 13112 g/mol.

Ces résultats révèlent que la fraction soluble est composée de chaînes libres dont la masse molaire est suffisamment élevée, comparativement à la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation (égale à 3774 g/mol), pour supposer qu'elles puissent être enchevêtrées dans le réseau.

Les mesures font état d'une faible dispersion des masses molaires, quantifiée par l'indice de polymolécularité égale à 1,318.

## 5. Conclusions

---

Dans ce chapitre, les matériaux utilisés, les techniques expérimentales et la caractérisation initiale ont été présentés. Le couplage de différentes techniques a permis de réaliser une caractérisation des mélanges de l'étude à l'état neuf. Il a ainsi été montré que la présence des charges, traitées ou non traitées, n'apporte pas de modification des paramètres représentatifs de la structure du réseau de chaînes. L'augmentation de la résistance à la traction et à la fissuration qu'entraîne la présence des charges a également été quantifiée. Enfin ces essais ont montré que le traitement de surface des charges entraîne une augmentation des contraintes, à partir d'un certain niveau de déformation, ayant pour conséquence la diminution de l'élongation à la rupture à partir d'un certain taux de charges.

## 6. Références bibliographiques

---

1. Tertian R., Papée D., J. Chim. Phys., 55(16), p. 341, 1958
2. Renaudin G., Thèse : Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium: la bayerite. PROMEMA, 1998
3. Payne A.R., Dynamic properties of filler-loaded rubbers, in Reinforcement of elastomers, G. Kraus, Editor, Interscience Publishers: New York. p. 69-123, 1965
4. Berriot J., Lequeux F., Monnerie L., Montes H., Long D., Sotta P., Filler-elastomer interaction in model filled rubbers, a  $^1\text{H}$  NMR study, Journal of non-crystalline solids 307-310 – 2002
5. Berriot J., Montes H., Lequeux F., Long D., Sotta P., Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers, Macromolecules, 35, 9756-9762, 2002
6. Dannenberg E.M., Brennan J.J., Strain energy as a criterion for stress softening in carbon-black filled vulcanizates, Rubber chemistry and technology, 39, p. 597-608, 1966
7. Halary J.L., Lauprêtre F., Monnerie L., Mécanique des matériaux polymères, Belin, Collection Echelles, 2008
8. Ravishankar P.S., Treatise on EPDM, Rubber Chemistry and Technology, 85(3), p. 327-349, 2012
9. Ver Strate G., Ethylene-Propylene Elastomers, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley: New York, p. 522, 1986
10. Philipse A.P., Vrij A., Preparation and properties of nonaqueous model dispersions of chemically modified, charged silica spheres. Journal of colloid and interface science, 128(1), p. 121-136, 1989
11. Shabani A., Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et chargés d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés, Thèse, 2013
12. De Almeida A., Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH, Thèse, 2014
13. Planes E., Influence des charges sur l'évolution des propriétés mécaniques des EPDM chargés lors de leur vieillissement par irradiation, Thèse, 2008
14. Mzabi S., Thèse Caractérisations et analyses des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés, 2010
15. Gent A. N., Engineering with rubber, Hanser, 2012
16. Rivlin R.S., Thomas A.G., Rupture of Rubber – 1. Characteristic energy for tearing, Journal of Polymer Science, Vol. 10, N°3, p. 291-318, 1953
17. Thomas A.G., Rupture of Rubber, Cut Growth in natural rubber vulcanizates, Journal of polymer science, 31 (123), p. 467-480, 1958
18. Thomas A.G., Journal of Appl. Polymer Science, Vol 3, p. 168, 1960
19. Gent A.N., Lindley P.B., Thomas A.G., Cut growth and fatigue of rubbers, I the relationship between cut growth and fatigue, Rubber chemistry and technology, 38, p 292-300, 1965
20. Lake G. J., Lindley P.B., Thomas A.G., Proc. Int. conf. fracture, 2<sup>nd</sup>, Brighton, Chapman and Hall, 1969
21. Kadir A., Thomas A.G., Tear behavior of rubbers over a wide-range of rates, Rubber chemistry and technology, Vol. 54, p. 15-23, 1981
22. Flory P., Rehner J., Statistical mechanics of swelling of polymer networks. Journal of Chemical Physics, 18(1), p. 108-111, 1950
23. Kraus G., Swelling of filler-reinforced vulcanizates, Journal of Applied Polymer Science, 7(3), p. 861-871, 1963

24. Hildebrand, SI Hildebrand values from Barton. Handbook of Solubility Parameters, CRC Press, 1983.
25. Blanks R.F. and Prausnitz J.M., Thermodynamics of polymer solubility in polar and non-polar systems, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 3(1), p. 1–8, 1964
26. Scott R.L. and Magat M., Thermodynamics of high-polymer solutions, Swelling of cross-linked rubber, *Polymer Science*, 4(5), p. 555–571, 1949
27. Cowie J.M.G., *Polymers : Chemistry and physics of modern materials*, 2<sup>nd</sup> edition, Nelson Thornes 2002
28. Bokobza L., Rapoport O., Reinforcement of natural rubber, *Journal of Applied Polymer Science*, 85(11), p. 2301-2316, 2002
29. Mullins L., Tobin N.R., Theoretical model for the elastic behaviour of filler-reinforced vulcanized rubbers, *Rubber Chemistry and Technology*, 30(2), p. 555-571, 1957
30. Blanchard A.F., Breakage of rubber-filler linkages and energy dissipation in stressed rubber, *Journal of Polymer Science*, 14(76), p. 355-374, 1954
31. Bueche F.J., Molecular basis for the Mullins effect, *Journal of Applied Polymer Science*, 4(10), p. 107-114, 1960
32. Dannenberg E.M., Brennan J.J., Strain energy as a criterion for stress softening in carbon-black filled vulcanizates, *Rubber Chemistry and Technology*, 39, p. 597-608, 1966
33. Harbour R.J., Fatemi A., Mars W.V., Fatigue crack growth of filled rubber under constant and variable amplitude loading conditions, *Fatigue fracture engineering mater structure*, Vol. 30, p. 640-652, 2007
34. Lake G.J., Fatigue and fracture of elastomers, *Rubber chemistry and technology* 68, N°3, p. 435-460, 1995
35. Chailan J.F., Boiteux G., Chauchard J., Pinel B., Seytre G., Viscoelastic and dielectric study of thermally aged ethylene-propylene diene monomer (EPDM) compounds, *Polymer Degradation and Stability*, 47(3), p. 397-403, 1995
36. Delor-Jestin F., Lacoste J., Barrois-Oudin N., Cardinet C., Lemaire J., Photo-thermal and natural ageing of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber used in automotive applications, Influence of carbon black, crosslinking and stabilizing agents, *Polymer Degradation and Stability*, 67(3), p. 469-477, 2000
37. Gabrielle B., Lorthioir C., Lauprêtre F., Thermal aging of interfacial polymer chains in ethylene-propylene-diene terpolymer/aluminium hydroxide composites: Solid-state NMR study, *J. of Physical Chemistry*, 115, 12392-12400, 2011
38. Naruse T., Hattori T., Yamaguchi Y., Kanai T., Sekiya T., Thermal degradation of chlorosulfonated polyethylene rubber and ethylene propylene diene terpolymer, *Materials and Design*, vol. 42, p. 147–155, 2012
39. Ben Hassine M., *Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid*, Thèse, 2013
40. Cristiano A., Marcellan A., Keestra B. J., Steeman P., and Creton C., Fracture of Model Polyurethane Elastomeric Networks, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 49(5), p. 355-367, 2011

---

## CHAPITRE III - Thermo-oxydation au cours du vieillissement

---

### 1. Introduction

---

En présence d'oxygène, l'oxydation est le principal mécanisme de vieillissement de l'EPDM, qui résulte, à l'échelle moléculaire, de l'incorporation d'oxygène dans la structure chimique du matériau. Cette insertion est permise par la dissociation, sous l'effet de la température, des liaisons carbone-hydrogène les plus faibles, et entraîne au cours du vieillissement la formation de groupements oxydés. La détection de ces produits d'oxydation ainsi que le suivi d'autres marqueurs de l'oxydation, tel que la concentration des antioxydants ou de certaines liaisons C-H caractéristiques, sont utilisés pour évaluer l'état d'oxydation du matériau. Couplés avec d'autres techniques rendant compte des conséquences du vieillissement à l'échelle du monomère, ces méthodes et leurs résultats constituent le contenu de ce chapitre, portant sur la caractérisation de l'oxydation.

### 2. Produits et marqueurs de l'oxydation

---

Les groupements hydroxyles (-OH) et carbonyles (C=O) sont les produits d'oxydation caractéristiques du vieillissement des élastomères, car étant stables chimiquement ceux-ci s'accumulent dans le matériau. De plus l'augmentation de leur concentration est aisément repérable en spectroscopie infra-rouge, qui est la technique usuelle d'identification de l'oxydation. Ces mesures permettent de rendre compte de la formation et de l'accumulation de ces produits d'oxydation au cours du vieillissement : L'augmentation de leur concentration se traduit par une augmentation de l'absorbance par l'échantillon des ondes du faisceau infra-rouge correspondant aux fréquences de vibrations des liaisons -OH et C=O (Figure 114 - a). Cela se traduit sur le spectre électromagnétique par une augmentation de la hauteur des pics située dans la zone spectrale comprise entre  $3600\text{ cm}^{-1}$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$  pour les hydroxyles (Figure 114 - b), et à  $1715\text{ cm}^{-1}$  pour les carbonyles (Figure 114 - c)

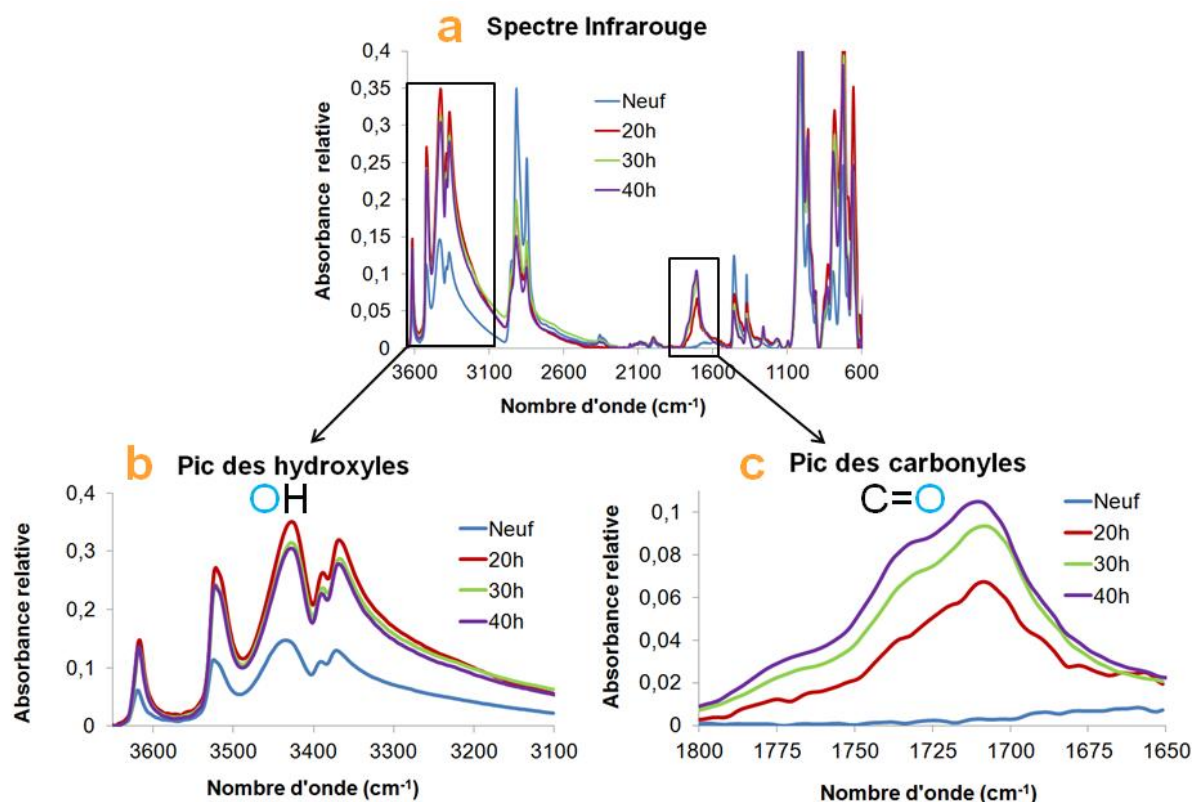


Figure 114 – a : Spectres infrarouge du mélange 100 ATH neuf et vieillis (mode ATR) – b : Spectres infrarouge des espèces hydroxyles – c : Spectres infrarouge des espèces carbonyles

Les mesures présentées sur la Figure 114, effectuées sur le mélange 100 ATH, sont qualitatives car la présence de charges conduit à effectuer les analyses infrarouge en mode ATR : Les résultats ne rendent compte que des espèces oxydées présentes dans la partie la plus superficielle de l'échantillon, ces mesures d'ATR étant limitées à une profondeur 200nm.

Des mesures infrarouges en mode transmission effectuées sur le mélange non chargés n'ont pas permis non plus d'obtenir des résultats quantitatifs : l'épaisseur trop importante (0.9mm) des éprouvettes a conduit à la saturation des mesures, rendant leur exploitation infructueuse (Figure 115). Une quantification de la concentration des produits d'oxydation aurait nécessité d'effectuer des analyses sur des films minces, d'environ 100µm d'épaisseur. Par manque de temps, les films minces et les mesures n'ont pu être réalisés



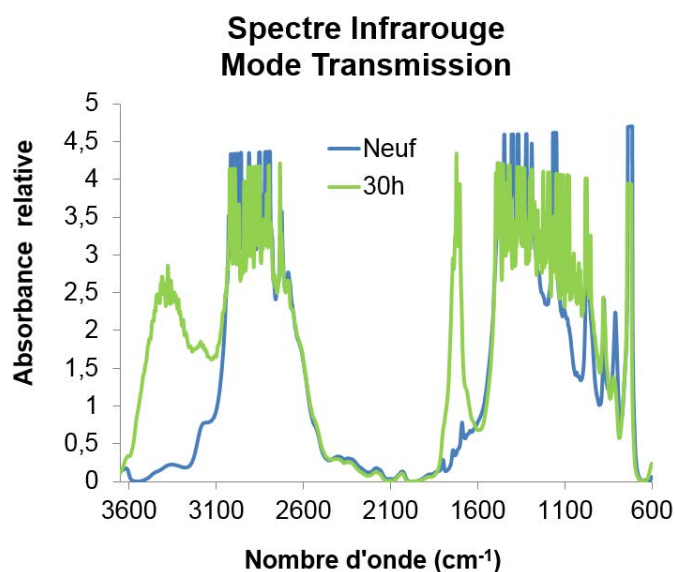


Figure 115 - Spectres infrarouge du mélange non chargés neuf et vieillis 30h – Mesures effectuées en transmission

Les mesures de spectroscopie infrarouge, en mode ATR, effectuées sur les cinq mélanges de l'étude, montrent une augmentation de l'absorbance des espèces carbonyles au cours du vieillissement (Figure 116). Ce résultat confirme le caractère oxydatif du vieillissement thermique dans les cinq mélanges de l'étude.

Les résultats étant similaires pour les cinq mélanges, la caractérisation détaillée de l'oxydation a été limitée au mélange 100 ATH, car c'est le mélange ayant la composition la plus proche de celle des isolants de câble.

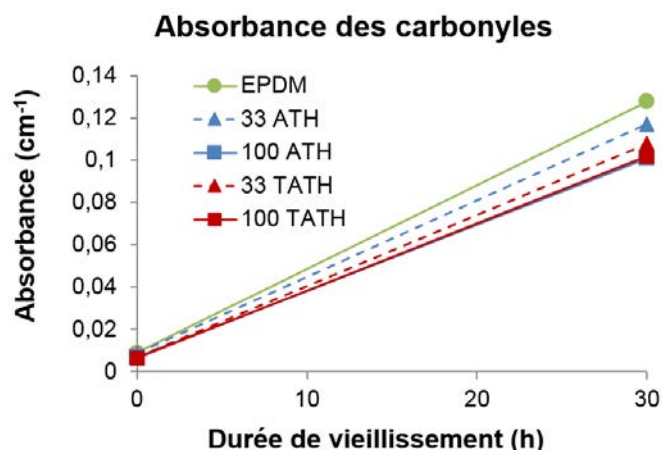


Figure 116 - Absorbance relative des carbonyles ( $1715\text{ cm}^{-1}$ ) des cinq mélanges de l'étude mesurée en mode ATR

Malgré que les mesures infrarouges effectuées en mode ATR ne soient pas quantitatives, elles mettent en évidence l'augmentation de la concentration des espèces carbonyles (Figure 117 - a) et hydroxyles (Figure 117 - b) au cours du vieillissement. Dans le cas des hydroxyles, l'absorbance atteint son maximum après 20h de vieillissement, puis diminue. Ceci est expliqué par le fait qu'après avoir atteint une certaine concentration, les hydroxyles ne sont plus seulement produits de la réaction d'oxydation mais également réactifs, ce qui provoque une diminution de leur concentration dans le mélange. Pour le suivi du niveau d'oxydation, le contrôle de l'absorbance des carbonyles est donc plus représentatif que celui des hydroxyles à partir d'un certain état de vieillissement. De plus l'absorbance des hydroxyles dépend de la quantité de charges, puisque celles-ci sont composées d'hydroxydes

aluminium ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), rendant la comparaison des niveaux d'oxydation par les hydroxyles impossible entre deux matériaux ayant des taux de charges différents.

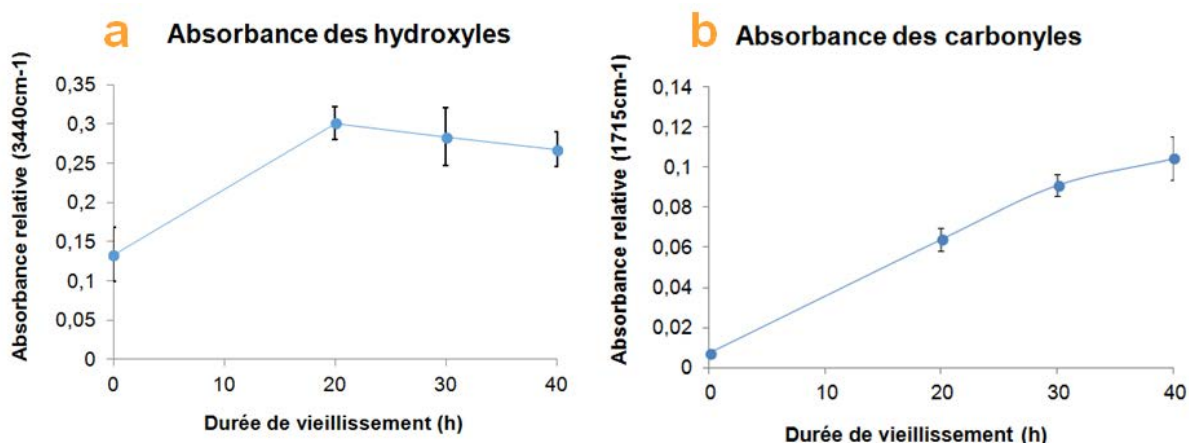
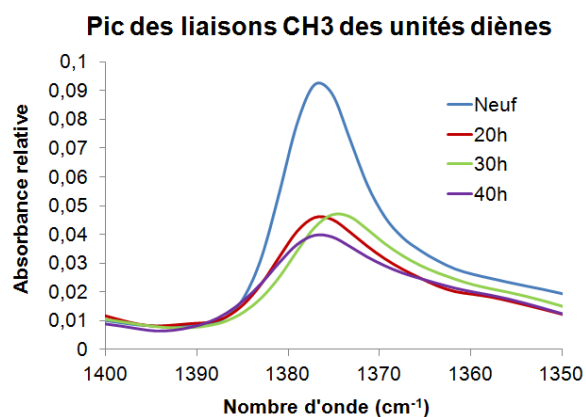


Figure 117 - a : Absorbance relative des hydroxyles ( $3440 \text{ cm}^{-1}$ ) du mélange 100 ATH mesurée en mode ATR – b : Absorbance relative des carbonyles ( $1715 \text{ cm}^{-1}$ ) du mélange 100 ATH mesurée en mode ATR

Les unités diène norbornène de l'EPDM contiennent la liaison hydrogène ayant l'énergie de dissociation la plus faible du matériau, i.e. la plus susceptible de former des groupements oxydés lors du vieillissement. Le suivi de la décroissance de sa concentration par mesures IR est donc un marqueur de l'initiation de l'oxydation. Elle ne peut cependant pas être utilisée systématiquement pour évaluer l'état d'oxydation du matériau car sa concentration devient nulle avant la fin des vieillissements longs. Les unités norbornènes sont repérables à trois nombres d'ondes spécifiques du spectre infrarouge, chacun lié à un type de liaisons chimiques le composant : le pic à  $722 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux groupements  $\text{CH}_2$  [10], le pic à  $809 \text{ cm}^{-1}$  est lié à ses doubles liaisons carbone [8, 9], et celui à  $1376 \text{ cm}^{-1}$  est lié aux groupements  $\text{CH}_3$ . Cependant les liaisons chimiques spécifiques au norbornène partagent ces bandes de vibrations avec des liaisons spécifiques au propylène et à l'éthylène. Ainsi le pic à  $722 \text{ cm}^{-1}$  correspond aussi aux groupements  $\text{CH}_2$  de l'éthylène [7, 8], celui à  $809 \text{ cm}^{-1}$  est partagé avec les groupements  $\text{CH}$  et  $\text{CH}_2$  du propylène, et celui à  $1376 \text{ cm}^{-1}$  est lié aux liaisons  $\text{CH}$  et  $\text{CH}_3$  du propylène [7, 8].

Les mesures ATR effectuées sur les échantillons neuf et vieillis n'ont permis d'identifier la diminution de la concentration des unités diènes qu'à travers la bande de vibration à  $1376 \text{ cm}^{-1}$  (Figure 118) : la hauteur du pic diminue fortement après 20h de vieillissement, puis semble rester constante, signifiant que le norbornène est totalement consommé au cours des vingt premières heures passées en étuve. L'absorbance restante après 20h de vieillissement est due aux liaisons chimiques du propylène.

Les deux autres bandes de vibration liées au norbornène, dominées par la présence du propylène et de l'éthylène, ne montrent pas de diminution notable au cours du vieillissement, indiquant une baisse de la concentration des unités diènes. Des mesures en transmission, plus sensibles mais réalisables que sur des films minces (de l'ordre de  $100 \mu\text{m}$ ) de matière non chargés, auraient permis de quantifier la baisse de concentration du norbornène via les trois liaisons détectables par infrarouge. Par manque de temps, les films minces et les mesures n'ont pu être réalisés.

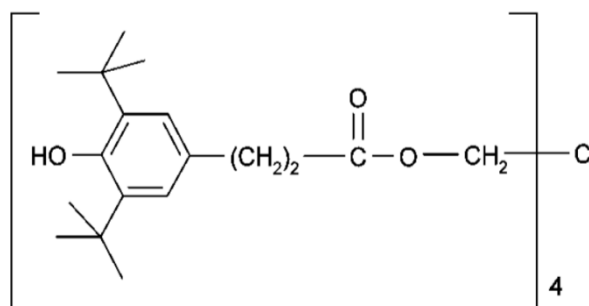


**Figure 118 – Bande de vibration du spectre infrarouge liée aux groupements CH<sub>3</sub> du norbornène, et aux CH et CH<sub>3</sub> du propylène**

Bien qu'aucun antioxydant n'ait été ajouté au matériau lors de sa formulation et vulcanisation, il est toujours possible d'en trouver des traces dans la gomme EPDM, car les fournisseurs en ajoutent de faibles doses dans les matériaux afin d'éviter leur vieillissement durant leur stockage et leur mise en forme. Comme pour les unités diènes de l'EPDM, le suivi de la décroissance de la concentration des divers antioxydants est aussi un marqueur de l'amorçage de l'oxydation. Le Tableau 5 rassemble les nombres d'onde des liaisons présentes et identifiables par spectroscopie infrarouge dans les antioxydants les plus utilisés dans les EPDM : le TMQ (triméthyl-1,2-dihydroquinoline) et l'Irganox 1010 (Di-lauril-orto-dipropionate), dont les Figure 119 et Figure 120 donnent une représentation des structures moléculaires respectives.

Liaisons	Nombres d'ondes
N-H	771 cm <sup>-1</sup> , 1303 cm <sup>-1</sup> , 3148-3014 cm <sup>-1</sup> [12], 3369 cm <sup>-1</sup> [4], 4000-3200 cm <sup>-1</sup> [11]
C-N	1269 cm <sup>-1</sup> , 1303 cm <sup>-1</sup> [12]
CH <sub>3</sub>	1355 cm <sup>-1</sup> , 2968-2889 cm <sup>-1</sup> [12]
CH <sub>2</sub>	720 cm <sup>-1</sup> , 1430-1470 cm <sup>-1</sup> [11]
CH	771 cm <sup>-1</sup> , 3148-3014 cm <sup>-1</sup> [12], 2925-2853 cm <sup>-1</sup> [11]

**Tableau 5 – Nombre d'onde des liaisons présentes dans les antioxydants les plus utilisés dans les EPDM**



**Figure 119 – Structure moléculaire de l'Irganox 1010**

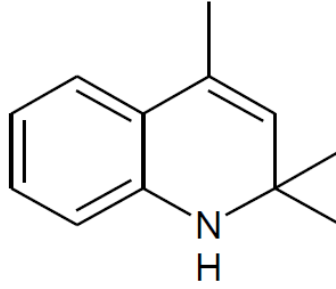


Figure 120 – Structure moléculaire du TMQ

Les précédentes mesures de spectroscopie infrarouge montrent trois zones du spectre infrarouge où l'absorbance est nettement inférieure après vieillissement des échantillons, indiquant la diminution, qualitative, de la concentration d'espèces chimiques dont les fréquences de vibrations correspondent à celles des antioxydants cités précédemment :

- Le pic centré à  $1460\text{ cm}^{-1}$  (Figure 121), correspond à la vibration de liaisons  $\text{CH}_2$  d'après [11]
- Le pic centré à  $1375\text{ cm}^{-1}$  (Figure 121), est susceptible de correspondre à la vibration de liaisons  $\text{CH}_3$  situées à  $1350\text{ cm}^{-1}$  d'après [12]
- Les deux pics situés entre  $2925\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  (Figure 122) correspondent à la vibration de liaisons  $\text{CH}$  d'après [11]

Leur absorbance décroît jusqu'à une valeur d'équilibre qui est non nulle, car comme dans le cas des pics d'absorbance associés aux ENB, les fréquences de vibration sont partagées par plusieurs espèces chimiques. Les valeurs restantes correspondent à des liaisons chimiques stables au cours du vieillissement, appartenant à l'EPDM compte tenu qu'elles sont composées de carbone et d'hydrogène. Ces mesures font donc état de la présence d'antioxydants consommés dans les premiers temps du vieillissement, le suivi de leur absorbance permet donc de surveiller l'amorçage du processus d'oxydation, plutôt que son suivi au cours du vieillissement. D'autant plus que les mesures en mode ATR ne permettent pas d'estimer leur quantité.

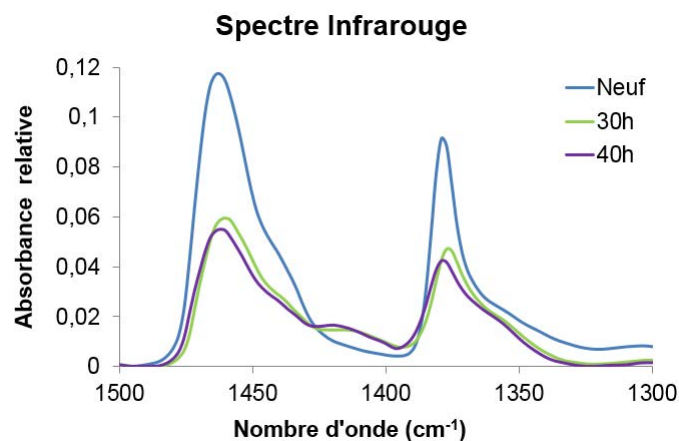


Figure 121 - Spectres infrarouge d'échantillon EPDM neuf et vieilli (mode ATR)

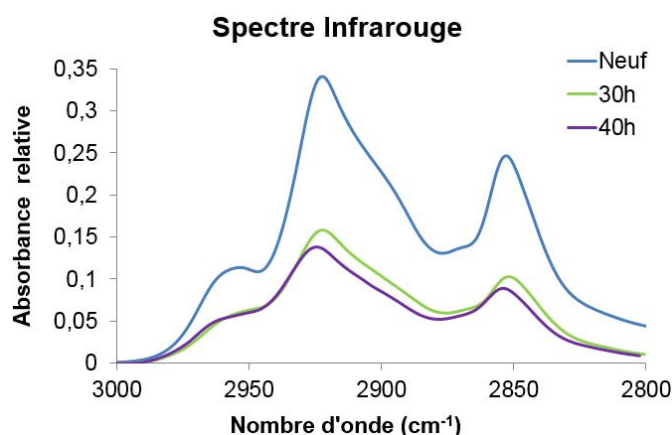


Figure 122 - Spectres infrarouge d'échantillon EPDM neuf et vieillis (mode ATR)

Afin de confirmer les résultats précédents et d'essayer d'estimer la quantité d'antioxydants, des mesures d'OIT (*Oxydation Induction Time*) ont été effectuées sur un échantillon neuf. Cette méthode permet de déterminer par DSC le temps d'induction, i.e. la durée pendant laquelle le matériau, soumis à une forte température, est protégé de la dégradation par ses antioxydants (protocole chapitre II). Les mesures effectuées sur des échantillons neufs montrent des temps d'induction égaux à 27 secondes ( $\pm 1.5$ ) à 220°C. Ces valeurs confirment la présence d'antioxydants, et indiquent que leur concentration est faible dans le matériau à l'état neuf, mais suffisante pour être utilisée comme marqueur de l'oxydation.

### 3. Conséquences de l'oxydation à l'échelle du monomère

La transformation de la structure chimique qu'opère l'oxydation engendre des modifications de la composition des monomères, identifiables à travers certains paramètres :

Des mesures de DSC (protocoles chapitre II) ont mis en évidence une augmentation de la température de transition vitreuse du matériau au cours des vingt premières heures (Figure 123). Ce phénomène est attribué à l'augmentation de la concentration des espèces oxydées fortement polaires, dont la  $T_g$  plus élevée que celle de l'EPDM [5, 6] entraîne une augmentation de la  $T_g$  moyenne du matériau vieilli, en modifiant la structure chimique des monomères le composant. Cependant à partir de 20h de vieillissement cet effet est masqué par un autre mécanisme de dégradation du matériau, qui entraîne une diminution légère de la  $T_g$ . Des essais supplémentaires, dont les résultats sont traités dans le chapitre IV, sont nécessaires pour interpréter ce résultat.

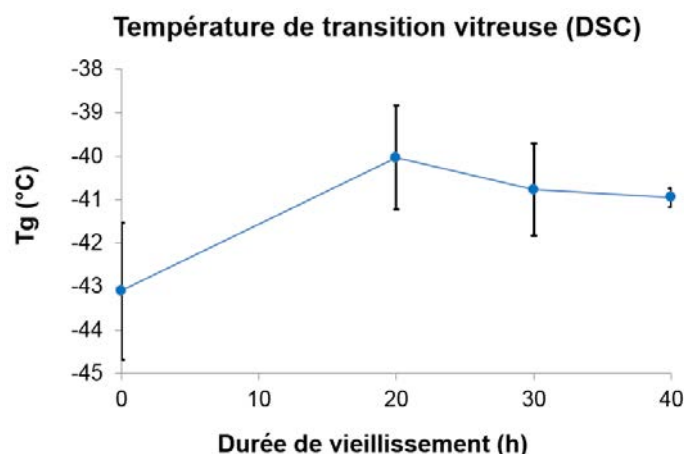


Figure 123 – Evolution de la température de transition vitreuse (Tg) en fonction de la durée de vieillissement – mesurée par DSC

Les mesures de DSC ont de plus permis de contrôler qu'aucun phénomène de cristallisation ne se produisait au cours du vieillissement : la gomme EPDM amorphe à l'état neuf, le reste au cours du vieillissement (Figure 124) : le thermogramme DSC ne montre aucune variation du flux de chaleur autour de 70-80°C, qui est l'intervalle de température dans lequel se situe la température de fusion des cristallites de l'EPDM [1, 2, 3, 4], et qui dépend de la taille des cristallites.

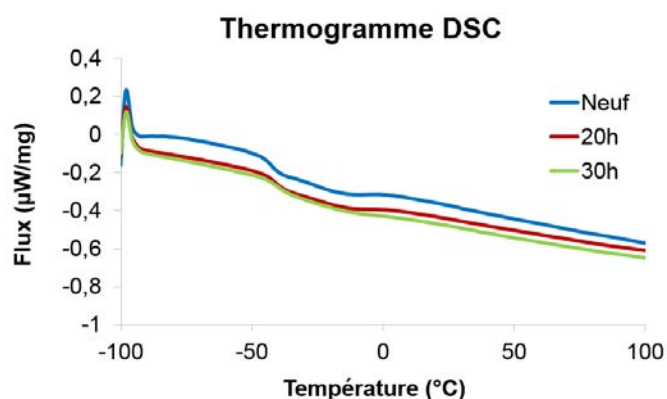


Figure 124 – Thermogramme DSC (1<sup>ère</sup> rampe)

Les mesures de DMA confirment les résultats de DSC concernant l'augmentation de la température de transition vitreuse : Les résultats montrent un élargissement marqué du pic de  $\text{Tan}\delta$  vers des températures plus hautes au cours du vieillissement. Cela conduit à ce que la température à laquelle  $\text{Tan}\delta$  est maximale, i.e. l'équivalent de la Tg, augmente au cours du vieillissement (Figure 125).

Ces mesures montrent également la formation d'un autre maximum de  $\text{Tan}\delta$  à partir de 20h passées en étuve, à une température de -5°C à 0°C supérieure à la Tg, indiquant une réorganisation majeure de la structure du matériau, potentiellement la séparation en deux phases ayant des Tg différentes. L'étude du vieillissement à l'échelle macromoléculaire du chapitre suivant s'attachera à identifier ce phénomène.

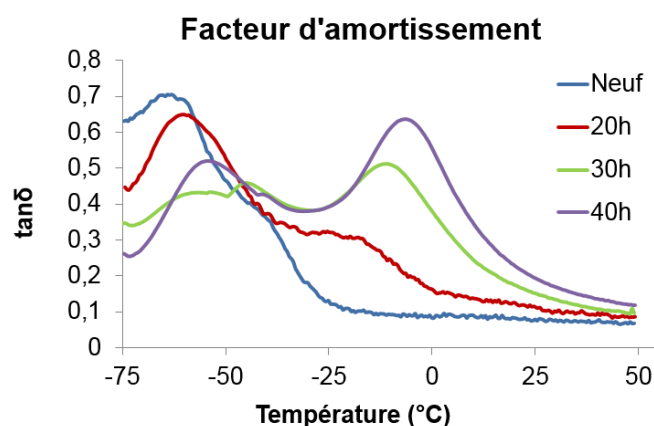


Figure 125 – Evolution du facteur d'amortissement en fonction de la température d'essai pour des échantillons neufs et vieillies

## 4. Effet de la quantité de charges sur l'oxydation

Des mesures de spectroscopie infrarouge ont été effectuées afin d'évaluer l'effet des charges sur l'oxydation de l'EPDM. Le niveau d'absorbance des espèces carbonyles diminue légèrement avec l'augmentation de la quantité de charges (Figure 126). Ce résultat s'explique par le fait que la matrice EPDM est le seul composant du mélange à s'oxyder, ce qui conduit à ce que la concentration en carbonyles soit dépendante de la proportion d'EPDM dans le mélange, proportion qui diminue lorsqu'augmente la proportion de charges.

Ces mesures ont permis de constater que la présence des charges n'engendrait ni un ralentissement ni catalyse des mécanismes de l'oxydation.

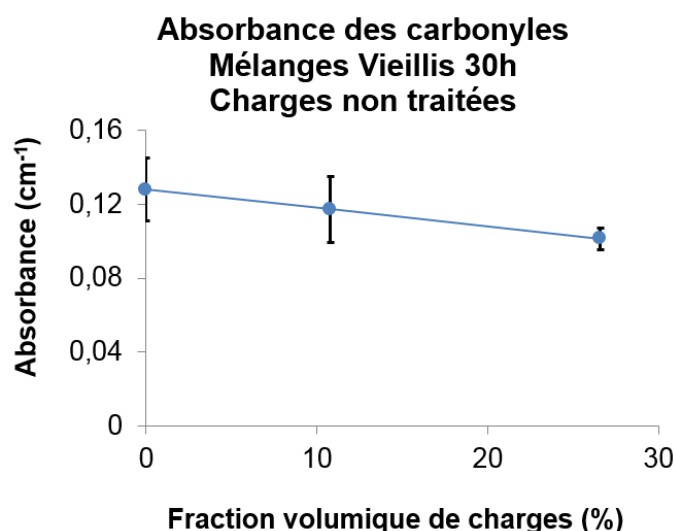


Figure 126 – Evolution de l'absorbance des carbonyles en fonction de la fraction volumique de charges

## 5. Effet du traitement de surface des charges sur l'oxydation

Des mesures de spectroscopie infrarouge ont été effectuées afin d'évaluer l'effet du traitement de surface au vinyltriméthoxysilane des charges sur l'oxydation de l'EPDM. Le niveau d'absorbance des

espèces carbonyles ne montre aucune différence entre les charges traitées et celles non traitées, après 30h de vieillissement, quelque soit la quantité de charges (Figure 127 et Figure 128).

Ces mesures ont permis de constater que le traitement de surface des charges n'engendrait ni un ralentissement ni catalyse des mécanismes de l'oxydation.

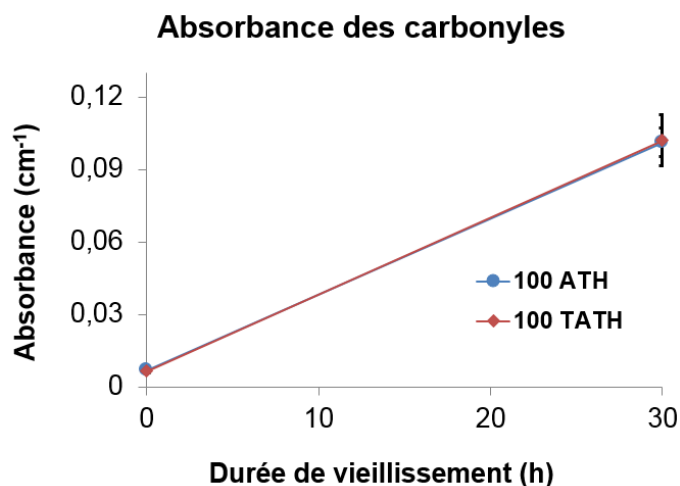


Figure 127 – Evolution de l'absorbance des carbonyles entre 0 et 30h de vieillissement des mélanges contenant 100phr de charges non traitées (courbe bleue) et traitées (courbe rouge)

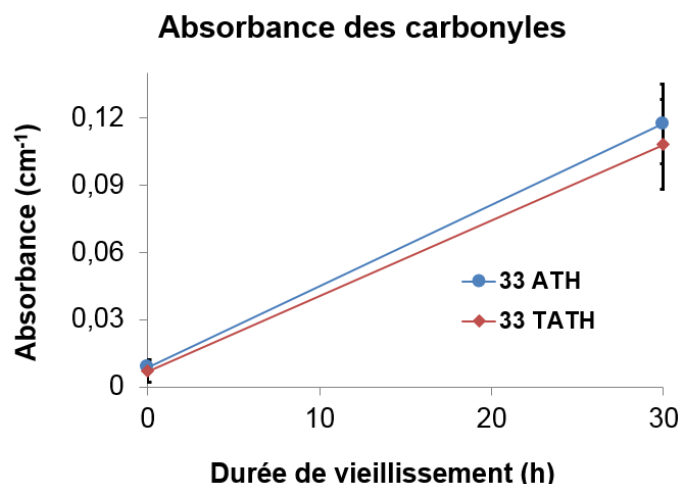


Figure 128 - Evolution de l'absorbance des carbonyles entre 0 et 30h de vieillissement des mélanges contenant 33phr de charges non traitées (courbe bleue) et traitées (courbe rouge)

## 6. Conclusions

Les résultats de ce chapitre ont mis en évidence le caractère oxydatif du vieillissement thermique des mélanges de l'étude. Il a pu être ainsi mesuré l'augmentation de la concentration des produits d'oxydation, dont l'accumulation serait à l'origine de l'augmentation de la Tg, et la consommation des unités diènes et des antioxydants (dont une faible quantité est présente dans la gomme EPDM). De plus, ces mesures infrarouges semblent indiquer que les charges ATH, ainsi que le traitement de surface des charges TATH, n'influencent pas le processus d'oxydation.

Enfin ces résultats montrent que l'oxydation s'accompagne de modifications de la structure des mélanges, dont la caractérisation est le sujet du chapitre suivant.



## 7. Références

---

1. Anandakumaran K., Stonkus D.J., Assessment of oxidative thermal degradation of crosslinked polyethylene and ethylene propylene rubber cable insulation, *Polymer engineering and science* vol. 32, No. 18, 1992
2. Wunderlich B., *Macromolecular Physics, Volume I: Crystal Structure, Morphology, Defects, Summary*, ed. a. press. Vol. 1, New York and London, 1973
3. Shabani A., *Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et charges d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés*, Thèse, 2013
4. Ben Hassine M., *Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid*, 2014
5. Carrega M., *Les polymères, de la molécule à l'objet*, Essonne - Les Ulis, EDP Sciences, 233, 1999
6. Halary J.L., Lauprêtre F., *De la macromolécule au matériau polymère – Synthèse et propriétés des chaînes*, Edition Belin, 2006
7. Alagar M., Majeed S.M.A., Selvaganapathi A., Gnanasundaram P., *Studies thermal ageing and morphological characteristics of EPDM-g-VTES/LLDPE*, *European Polymer Journal*, 42(2), p. 336-347, 2006
8. Gunasekaran S., Natarajan R.K., Kala A., *FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives*, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 68(2), p. 323-330, 2007
9. Rivaton A., Cambon S., Gardette J.L., *Radiochemical ageing of EPDM elastomers: 2. Identification and quantification of chemical changes in EPDM and EPR films g-irradiated under oxygen atmosphere*, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 227(3), p. 343-356, 2005
10. Morlat-Therias S., Fanton E., Tomer N.S., Rana S., Singh R.P., Gardette J.L., *Photo-oxidation of vulcanized EPDM/montmorillonite nanocomposites*, *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), p. 3033-3039, 2006
11. Moldovan Z., Ionescu F., Vasilnescu I., Litescu S., Radu G.L., *Characterization of some microstructured polymer blends by mechanical tests and ATR-FTIR spectroscopy*, *Analele Universitatii din Bucuresti – Chimie, Anul XVI*, vol 1, p. 49-57, 2007
12. Sanches N. B., Cassu S. N., Diniz M. F., De Cassia Lazzarini Dutra R., *Characterization of additives typically employed in EPDM formulation by using FT-IR of gaseous pyrolyzates*, *Technical-scientific papers*, 2014

---

## **CHAPITRE IV - Evolution de la structure macromoléculaire au cours du vieillissement**

---

### **1. Introduction**

---

Le vieillissement thermique de l'EPDM entraîne une oxydation du matériau, qui consiste en la dissociation de liaisons chimiques et en l'insertion d'atomes d'oxygène, comme cela a été montré dans le chapitre III. Ce processus dit thermo-oxydant a pour conséquence d'engendrer un réarrangement macromoléculaire, qui se traduit par un phénomène de compétition entre des mécanismes de réticulation et de scission de chaînes se produisant en parallèle [11]. La prédominance d'un mécanisme sur l'autre est évaluée en étudiant l'évolution, au cours du vieillissement, des propriétés liées à la structure du réseau, par la réalisation d'essais spécifiques dont les résultats sont l'objet de ce chapitre.

### **2. Identification des mécanismes de vieillissement**

---

Deux approches distinctes sont couramment employées pour identifier quel est le mécanisme de dégradation du réseau qui prédomine durant le vieillissement :

- La réalisation de mesures de gonflement
- L'étude des modules de raideur en fonction de la température, de la fréquence ou de la vitesse de déformation, obtenus en traction et par DMA

#### **2.1 Mesures de gonflement**

Le processus et la cinétique de gonflement d'un élastomère réticulé dépendent de ses interactions avec le solvant. Celles-ci conditionnent la variation de masse et de dimension des échantillons, et fournissent des renseignements sur leurs structures. C'est suivant ce principe que les essais de gonflement permettent de suivre l'évolution du réseau au cours du vieillissement. Ces essais consistent à immerger un échantillon élastomère dans un bon solvant dont l'absorption se fait jusqu'à atteindre un équilibre (i.e. le gonflement d'équilibre). Ce phénomène de gonflement étant une déformation du réseau dans les trois directions de l'espace, plus un réseau est réticulé de manière dense, c'est-à-dire plus il y a de chaînes actives, moins il aura la capacité de se déformer pour absorber du solvant [13], en d'autres termes plus le coût énergétique de la déformation sera élevé. La cinétique d'absorption consiste à suivre l'évolution de la masse de l'échantillon immergé dans le solvant. Le taux de gonflement de l'élastomère est déterminé à partir de la variation de masse de l'échantillon entre son état initial avant immersion, à l'état gonflé et enfin après avoir été séché jusqu'à totale évacuation du solvant [3].

Dans le cas d'un élastomère non chargé le taux de gonflement  $Q$  s'exprime de la manière suivante [3] :

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{poly}}}{M_s} \frac{M_g - M_s}{\rho_{\text{solv}}}$$

Equation 4 - 1

Dans le cas d'un élastomère chargé le taux de gonflement  $Q$  s'exprime de la manière suivante [4] :

$$Q = 1 + \frac{\rho_{\text{poly}}}{\rho_{\text{solv}}} \frac{M_g - M_s}{M_s (1 - \varepsilon)}$$

Equation 4 - 2

$M_g$  est défini comme étant la masse de l'échantillon gonflé,  $M_s$  la masse de l'échantillon sec,  $M_i$  la masse initiale de l'échantillon,  $\varepsilon$  la fraction massique de charge après extraction de la fraction soluble,  $\rho_{\text{poly}}$  la masse volumique de l'EPDM,  $\rho_{\text{solv}}$  la masse volumique du xylène (solvant utilisé pour ces mesures).

Les mesures de gonflement effectuées sur les cinq mélanges de l'étude (voir protocole au chapitre II), montrent une augmentation du taux de gonflement à l'équilibre de l'élastomère au cours du vieillissement (Figure 129). Ce résultat montre qu'il se produit une diminution de la densité de réticulation durant le vieillissement dans les cinq mélanges.

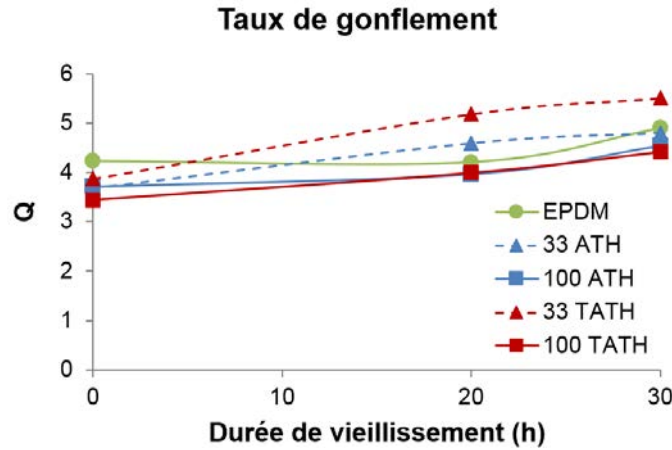


Figure 129 – Evolution du taux de gonflement au cours du vieillissement des cinq mélanges

## 2.2 Modules de traction

La seconde méthode d'identification des mécanismes de dégradation du réseau consiste à étudier l'évolution de la raideur des échantillons au cours du vieillissement, au travers du module de traction et/ou du module de conservation mesuré par DMA (voir protocoles au chapitre II).

En effet la théorie de l'élasticité caoutchoutique basée sur la physique statistique de la conformation des chaînes [3], admet une modélisation de la réponse mécanique affine à celle des chaînes. En déformation uniaxiale la contrainte de traction en fonction de la déformation macroscopique, est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \frac{RT\rho}{M_c} (\lambda - \lambda^{-2})$$

Equation 4 - 3

Avec  $R$  la constante des gaz parfait,  $T$  la température,  $\rho$  la masse volumique,  $M_c$  la masse molaire entre nœuds de réticulation, et  $\lambda$  la déformation macroscopique.

En faisant l'hypothèse que la sollicitation reste dans le cadre des petites perturbations (ce qui sera supposé dans le cas du calcul du module de traction, déterminé à 5 % de déformation), l'expression de la déformation macroscopique  $\lambda$  devient alors :

$$\lambda = 1 + \varepsilon$$

**Equation 4 - 4**

Avec  $\varepsilon$  la déformation respectant l'hypothèse des petites perturbations

L'expression de la contrainte de traction devient alors :

$$\sigma = \frac{3RT\rho}{M_c} \varepsilon$$

**Equation 4 - 5**

Le module de traction peut alors s'exprimer de la manière suivante :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{3RT\rho}{M_c}$$

**Equation 4 - 6**

De plus d'après [3] la masse molaire entre nœuds de réticulation peut être exprimée en fonction du nombre de chaînes par unité de volume :

$$M_c = \frac{\rho}{\nu}$$

**Equation 4 - 7**

Le module de traction devient alors :

$$E = 3\nu RT$$

**Equation 4 - 8**

Bien que ces équations soient valables seulement dans le cas d'élastomères non chargés, la relation proportionnelle liant le module à la densité de réticulation peut également être considérée dans l'étude de l'évolution de la structure du réseau au cours du vieillissement : les charges ne vieillissant pas, la dégradation du mélange ne concerne que le réseau de chaînes. L'évolution de la raideur des échantillons ne dépend donc que de la variation de la densité de chaînes actives au cours du vieillissement. Le module de traction et de conservation sont donc proportionnels à la densité de chaînes actives du réseau : la diminution de la raideur du matériau implique une diminution de la concentration de chaînes actives.

Les résultats d'essais de traction, monotones uni-axiaux, montrent que le module de traction des cinq mélanges diminue au cours du vieillissement (Figure 130). Ce résultat indique qu'il se produit une diminution de la densité de réticulation durant le vieillissement dans les cinq mélanges.

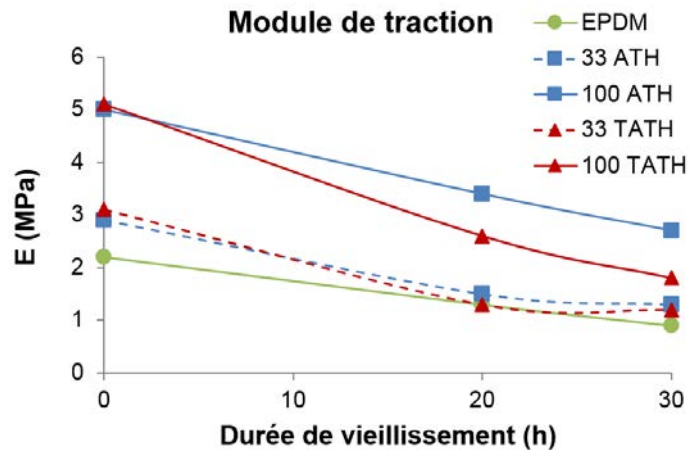


Figure 130 - Evolution du module de traction au cours du vieillissement des cinq mélanges

## 2.3 Conclusion

Les mesures de gonflement effectuées sur les cinq mélanges de l'étude montrent que le taux de gonflement augmente au cours du vieillissement, et les essais de traction monotones uni-axiaux montrent que le module de traction diminue au cours du vieillissement. Ces résultats sont la conséquence d'une prédominance de la scission de chaînes, dans l'EPDM non chargé comme dans les mélanges contenant des charges traitées et non traitées. Le mécanisme de dégradation des mélanges de cette étude est donc déterminé par la matrice EPDM, indépendamment des charges ATH et TATH. Les résultats étant similaires pour les cinq mélanges, la caractérisation détaillée du vieillissement a été limitée au mélange 100 ATH, car c'est le mélange ayant la composition la plus proche de celle des isolants de câble.

## 3. Caractérisation de la scission de chaînes

### Mélange 100 ATH

---

### 3.1 Mesures de gonflement

Les mesures de gonflement, effectuées en immergeant les échantillons du mélange 100 ATH dans du xylène (voir protocole au chapitre II), montrent une augmentation du taux de gonflement à l'équilibre de la matrice élastomère au cours du vieillissement (Figure 131) : Sa valeur augmente de 46% après 40h à 130°C.

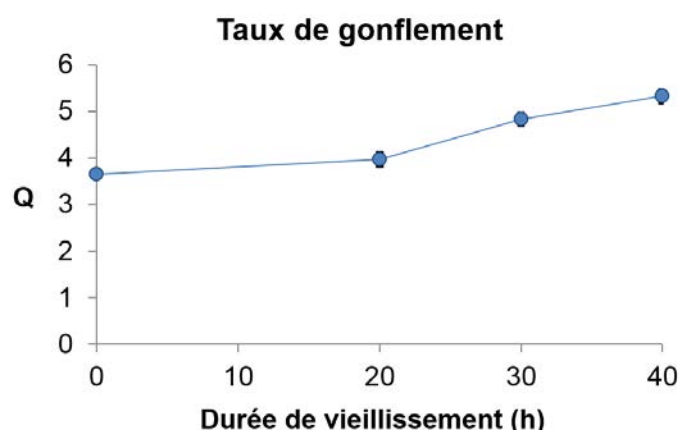


Figure 131 – Evolution du taux de gonflement du mélange 100 ATH au cours du vieillissement – Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

### 3.1.1 Evolution du réseau de chaînes actives

A partir des mesures de gonflement, les équations de Kraus [4] permettent de calculer l'évolution de la densité de chaînes actives  $\nu$  d'un polymère chargé au cours du vieillissement :

$$\nu = \frac{V_{r0}}{V_s} \frac{\ln(1 - V_r) + \chi V_r^2 + V_r}{0.5 V_r - V_r^{1/3} V_{r0}^{2/3}}$$

Equation 4 - 9

Avec  $V_{r0}$  la fraction volumique de polymère gonflé,  $V_r$  la fraction volumique du mélange gonflé,  $V_s$  le volume molaire du solvant, et  $\chi$  le paramètre d'interaction entre le solvant et l'élastomère, dont les expressions ont été détaillées au chapitre II.

Les calculs effectués à partir des mesures de gonflement du mélange 100 ATH montrent une diminution moyenne de la densité de chaînes actives de 30 % entre les échantillons neufs et ceux vieillis 40h, passant de 0,23 mol/L à 0,16 mol/L (Figure 132).

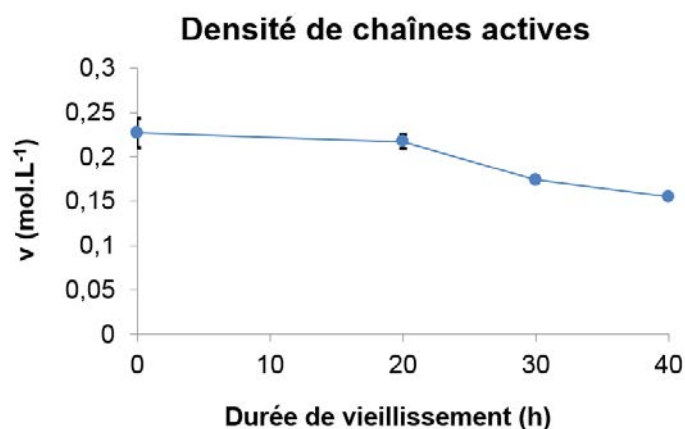


Figure 132 – Evolution de la densité de chaînes actives du mélange 100 ATH au cours du vieillissement – Calculée à partir des équations de Kraus [4]

En faisant l'hypothèse que le réseau est parfait, i.e. qu'il n'y ait pas de chaînes pendantes, la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation,  $M_c$ , peut être calculée à partir de la concentration de chaînes actives, et de la masse volumique de l'EPDM  $\rho_{\text{élastomère}}$ , par la formule suivante [3] :

$$M_c = \frac{\rho_{\text{élastomère}}}{\text{concentration}}$$

Equation 4 - 10

Les calculs effectués à partir des mesures de gonflement du mélange 100 ATH montrent une augmentation moyenne de la masse molaire entre nœuds de réticulation de 51% entre les échantillons neufs et ceux vieillis 40h, passant de 3840 g/mol à 5817 g/mol (Figure 133).

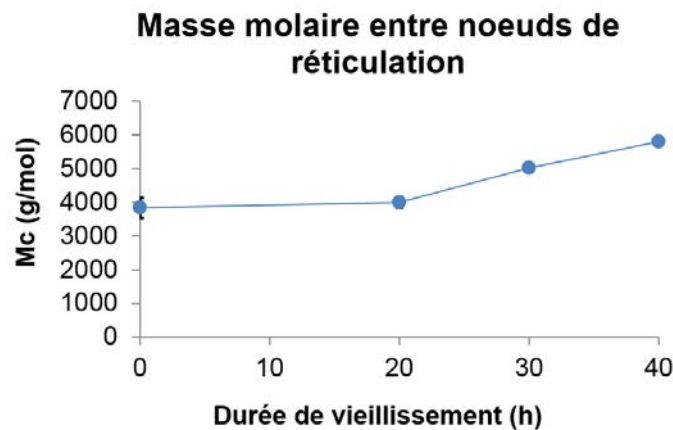


Figure 133 - Evolution de la masse molaire entre nœuds de réticulation du mélange 100 ATH au cours du vieillissement – Calculée à partir de la théorie de Flory et al [3]

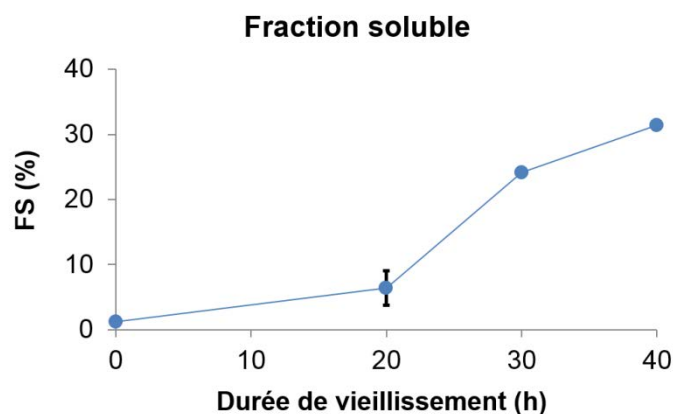
### 3.1.2 Evolution de la fraction soluble

Durant les essais de gonflement, l'immersion dans du solvant des échantillons vieillis entraîne l'extraction des chaînes rompues à leurs deux extrémités, devenues indépendantes du réseau et appelées chaînes libres. Leur proportion, appelée fraction soluble, est déterminée par la variation de masse sèche avant et après leur évacuation du matériau. La fraction soluble s'exprime par l'expression suivante dans le cas d'un élastomère chargé [4] :

$$F_s = 100 \times \frac{M_i - M_s}{M_i (1 - \epsilon)}$$

Equation 4 - 11

Les mesures de gonflement effectuées sur le mélange 100 ATH montrent une augmentation importante de la quantité de fraction soluble (Figure 134) : quasiment nulle à l'état neuf, celle-ci atteint 31% massique après 40h de vieillissement.



**Figure 134 – Evolution de la fraction soluble du mélange 100 ATH au cours du vieillissement - Calculée à partir des équations de Kraus [4] - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures**

Afin de vérifier qu'aucune charge n'est évacuée par le solvant, et donc comptabilisée dans la fraction soluble, des mesures d'ATG ont été effectuées sur des échantillons du mélange 100 ATH vieillis 30h, avant et après les essais de gonflement : Le thermogramme des mesures d'ATG de la Figure 135 représente la perte de masse d'un échantillon sans fraction soluble (courbe rouge) et celle d'un échantillon avec fraction soluble (courbe bleue). Les résultats indiquent que la masse finale avec fraction soluble est de 31.9%, et sans fraction soluble est de 37.3%. L'écart est de 5.4%.

Durant un essai d'ATG, la perte de masse est due principalement à la combustion de l'EPDM. L'extraction des chaînes libres entraînant une diminution de la proportion d'élastomère, la masse finale des échantillons sans fraction soluble est alors plus élevée que celle des échantillons avec fraction soluble.

Afin de vérifier les valeurs obtenues par les mesures d'ATG, le raisonnement suivant a été effectué : Les échantillons vieillis 30h ont en moyenne 24% massique de fraction soluble. La matrice EPDM correspondant à 50% de la masse totale des échantillons, 24% de fraction soluble équivaut à 12% de la masse totale d'un échantillon.

La composition d'un échantillon du mélange 100 ATH vieilli 30h est alors la suivante :

50% ATH + 38% EPDM + 12% Fraction soluble

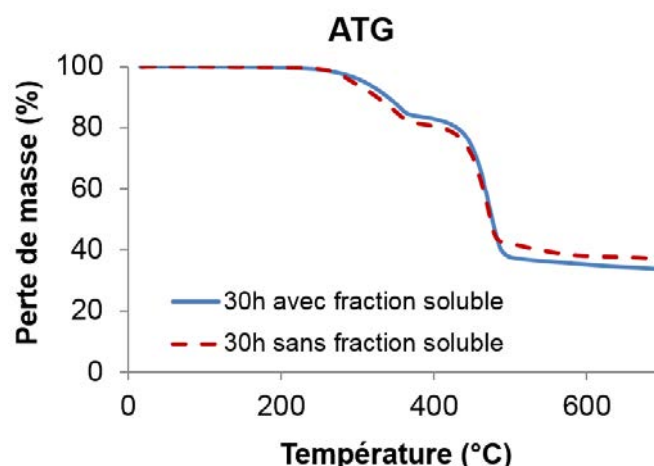
Après une mesure de gonflement au cours de laquelle l'échantillon est immergé dans un solvant, la totalité de la fraction soluble est supposée évacuée. En supposant qu'aucune charge n'a été extraite, la composition d'un échantillon sans fraction soluble du mélange 100 ATH vieilli 30h est alors la suivante :

56.8% ATH + 43.2% EPDM

Au cours des essais d'ATG la totalité de l'EPDM est consommée, et les charges ATH perdent 35% de leur masse par évaporation d'eau [27]. Ainsi, à la fin d'une mesure d'ATG la masse d'un échantillon contenant initialement sa fraction soluble est estimée à 32.5%, et la masse finale d'un échantillon dont la fraction soluble a été extraite est estimé à 36.9%, engendrant un écart de 4.4%.

La différence, égale à 1%, entre cette estimation et la mesure expérimentale est négligeable et permet de supposer qu'il ne se produit pas d'évacuation de charges lors de l'immersion des échantillons dans le solvant.





**Figure 135 – Thermogramme ATG représentant l'évolution de la perte de masse d'échantillon du mélange 100 ATH vieillis 30h en fonction de la température – courbe rouge : échantillon dont la partie soluble a été extraite par solvant – courbe bleue : échantillon contenant sa fraction soluble**

### 3.1.3 Conclusions

Ces mesures de gonflement font état d'une augmentation du taux de gonflement au cours du vieillissement, que la théorie de Flory et *al* [3] et les équations de Kraus [4] permettent de relier à une diminution de la densité de chaînes actives du réseau, et à une augmentation de la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation. Il a été de plus mesuré une augmentation de la fraction soluble, indiquant la formation de chaînes libres. Ces résultats sont typiquement la conséquence d'une prédominance du phénomène de scission de chaînes au cours du vieillissement, comme cela a pu être trouvé dans certaines études antérieures traitant du vieillissement thermique d'EPDM non chargé [5, 7], d'EPDM contenant des charges ATH [6], ou chargé au noir de carbone [8].

## 3.2 Module de raideur

La seconde méthode d'identification des mécanismes de dégradation du réseau consiste à étudier l'évolution de la raideur des échantillons au cours du vieillissement, au travers du module de traction et/ou du module de conservation mesuré par DMA (voir protocoles au chapitre II).

Les résultats d'essais de traction, monotones uni-axiaux, montrent que le module de traction du mélange 100 ATH diminue au cours du vieillissement (Figure 136 – courbe bleue) : Sa valeur décroît de 34.4% après 40h de vieillissement.

Cette diminution est confirmée par le module de conservation du mélange 100 ATH, mesuré à 20°C (Figure 136 – courbe rouge) : Sa valeur décroît de 37.6% après 40h de vieillissement.

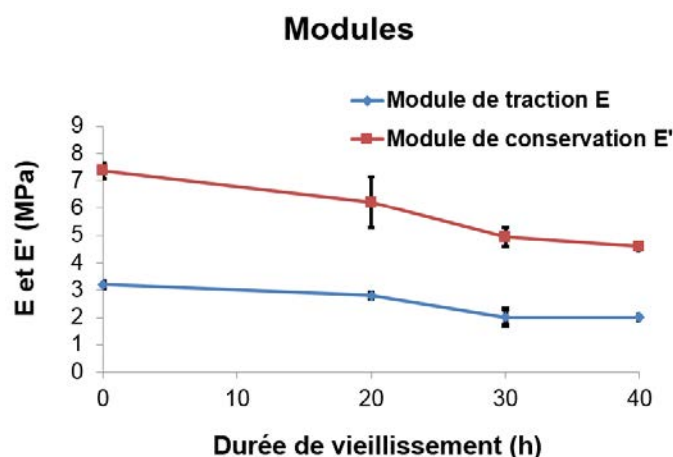


Figure 136 – Evolution du module de traction et de conservation (à 20°C) du mélange 100 ATH au cours du vieillissement - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

*Le fait que le module de traction soit inférieur au module de conservation est une manifestation de l'effet Payne [12] : l'augmentation de la déformation induit une diminution de la raideur. Le module de traction est calculé à 5% de déformation, alors que les sollicitations en DMA ont une amplitude maximale de 1%.*

La diminution au cours du vieillissement du module de traction et du module de conservation fait état d'une perte de raideur du matériau. D'après la théorie de l'élasticité caoutchoutique, cela conduit à considérer que la densité de chaînes actives du réseau diminue au cours du vieillissement, impliquant qu'il se produit un phénomène de rupture de chaînes prédominant. Ces résultats confirment donc l'interprétation des mesures de gonflement.

### 3.3 Comparaisons des résultats de gonflement avec le module de traction

Il a été tenté d'évaluer la cohérence entre les résultats des mesures de gonflement et le module de traction. L'objectif étant de confronter ces deux approches de la quantification de la dégradation du mélange 100 ATH. Pour cela une comparaison a été effectuée entre la densité de réticulation calculée par mesures de gonflement (Figure 132) et celle obtenue à partir du module de traction. En effet, les équations de Flory et *al* [3] permettent d'estimer la densité de chaînes actives à partir du module de traction, dans le cas d'un élastomère non chargé, suivant la formule suivante :

$$E_{non\ chargé} = 3\nu RT$$

Equation 4 - 12

*Avec R la constante des gaz parfait, T la température et  $\nu$  la densité de réticulation*

L'utilisation de cette relation nécessite d'estimer le module de traction qu'aurait le mélange 100 ATH s'il n'était pas chargé, ce qui équivaut à calculer le module de la matrice EPDM. Pour cela il a été utilisé des modèles dont les formules sont issues de différentes théories du renforcement des élastomères par des charges.

### 3.3.1 Modèles de calcul du module de traction de la matrice du mélange 100ATH

Afin d'estimer le module de la matrice du mélange 100 ATH, six modèles ont été testés :

Les cinq premiers ont été établis à partir des travaux d'Einstein sur l'effet hydrodynamique de charges rigides et sphériques, introduites dans un milieu infini, sans considération des interactions pouvant exister entre elles. Ces modèles supposent que le matériau est élastique, incompressible, isotrope, faiblement chargé, et que la sollicitation qui lui est appliquée respecte l'hypothèse des petites perturbations.

- Le modèle de Smallwood [14] fournit l'expression suivante :

$$E_{chargé} = E_{non chargé} (1 + 2.5\varphi)$$

**Equation 4 - 13**

*Avec  $\varphi$  la fraction volumique de charges*

- Le modèle de Eilers [17, 18] :

$$E_{chargé} = E_{non chargé} \left[ 1 + \left( \frac{1.25\varphi}{1 - 2.8\varphi} \right)^2 \right]$$

**Equation 4 - 14**

- Le modèle de Kerner [15, 18] :

$$E_{chargé} = E_{non chargé} \frac{1 + 2.25\varphi}{1 - \varphi}$$

**Equation 4 - 15**

- Toujours basé sur les mêmes hypothèses, le modèle de Guth & Gold [19] fait intervenir un terme quadratique afin de rendre compte des interactions qui existent entre des charges sphériques d'un diamètre supérieur à 100nm, adapté pour une proportion volumique maximale de 20% [20] :

$$E_{chargé} = E_{non chargé} (1 + 2.5 \varphi + 14.1 \varphi^2)$$

**Equation 4 - 16**

- Une extension du modèle de Guth & Gold [21] introduit un facteur de forme  $f$  afin de prendre en compte la présence d'agrégat de charges et l'anisotropie qui en découle :

$$E_{chargé} = E_{non chargé} (1 + 0.67 f \varphi + 1.62 f^2 \varphi^2)$$

**Equation 4 - 17**

Sosson [13] propose un facteur de forme pour deux structures d'agrégat (Figure 137)

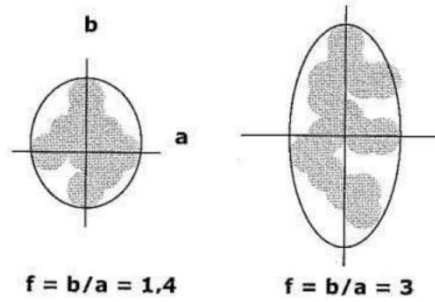


Figure 137 – Structures d'agrégat de charges pour lesquelles Sosson [13] propose un facteur de forme  $f$

- A la différence des modèles précédents, le dernier n'est pas dérivé des travaux d'Einstein, mais est une méthode d'homogénéisation. Il s'agit du modèle auto-cohérent à 2+1 phases, qui consiste à considérer l'élastomère chargé comme étant la répétition d'un volume élémentaire représentatif (VER), constitué d'une charge sphérique entourée d'une couche de matrice élastomère, situé dans un milieu ayant les propriétés de l'élastomère chargé afin de simuler les interactions avec les autres VER.

En faisant l'hypothèse que les composants du VER soient élastiques, le module de cisaillement s'exprime de la manière suivante [22] :

$$G_{100\text{ ATH}} = G_{\text{EPDM}} + \varphi (G_{\text{ATH}} - G_{\text{EPDM}}) \frac{15(1 - \nu_{100\text{ ATH}})}{G_{100\text{ ATH}}(7 - 5\nu_{100\text{ ATH}}) + 2(4 - 5\nu_{100\text{ ATH}}) G_{\text{ATH}}}$$

Equation 4 - 18

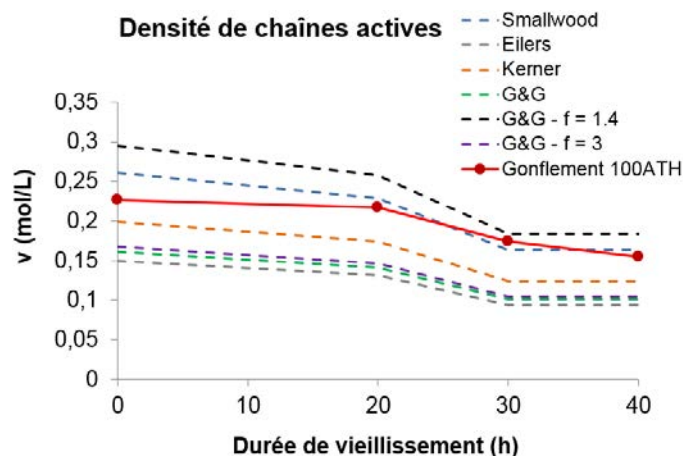
Avec  $G_{100\text{ ATH}}$  le module de cisaillement du mélange 100 ATH,  $\nu_{100\text{ ATH}}$  le coefficient de poisson du mélange 100 ATH,  $G_{\text{ATH}}$  le module de cisaillement des charges d'trihydrate d'aluminium (ATH), et  $G_{\text{EPDM}}$  le module de cisaillement de l'EPDM.

En supposant les charges, la matrice EPDM, et le mélange 100 ATH incompressibles (impliquant que le coefficient de poisson est égal à 0.5), le module de traction est égal à trois fois le module de cisaillement [11]. Le module des charges ATH étant inconnu, le module de cisaillement de l'aluminium (28GPa) a été utilisé.

### 3.3.2 Comparaison des résultats de gonflement et de traction

Pour confronter la densité de réticulation calculée à partir des mesures de gonflement avec celles calculées à partir de chacun des modèles précédents, un graphique représentant l'évolution de la densité de chaînes actives en fonction de la durée de vieillissement a été tracé (Figure 138).

Pour faciliter la lisibilité du graphique, les résultats du modèle auto-cohérent, bien trop élevés, n'ont pas été représentés.



**Figure 138 – Modélisation de l'évolution de la densité de chaînes actives d'un EPDM non chargé au cours du vieillissement, calculée avec différents modèles à partir de mesures du module de traction**

Les résultats du modèle de Smallwood (courbe bleue) sont relativement proches de l'estimation issue des mesures de gonflement (courbe rouge – trait continu). L'utilisation de ce modèle offre une bonne correspondance entre les résultats de traction et les mesures de gonflement, réalisés sur le mélange 100 ATH.

Cependant cette comparaison renseigne peu sur la qualité de ces résultats, i.e. sur la conformité des valeurs estimées par rapport à la densité réelles du réseau. Cela montre seulement qu'à partir du module de traction d'un mélange chargé, en utilisant le modèle de Smallwood, il est possible d'obtenir une estimation fiable des résultats des équations de Kraus, appliquées aux mesures de gonflement.

Afin d'affiner ce comparatif, en s'affranchissant des hypothèses liées à la présence des charges, une comparaison similaire a été effectuée à partir des résultats du mélange non chargé.

### 3.3.3 Gonflement 100 ATH et EPDM – Module 100 ATH et EPDM

Pour essayer d'évaluer plus en détail la qualité de ces données, celles-ci ont été comparées avec les résultats de gonflement et de module du mélange non chargé. L'absence de charges permet de calculer la densité de réticulation à partir des mesures de gonflement en employant les équations de Flory sans l'extension de Kraus. Et le calcul réalisé à partir du module ne nécessite plus l'utilisation des modèles. Moins d'hypothèses sont donc nécessaires pour calculer la densité de réticulation du réseau à partir du mélange non chargé, ce qui suppose une meilleure fiabilité des valeurs obtenues.

### 3.3.3.1 Gonflement et module du mélange non chargé

La Figure 139 représente la densité de chaînes calculée à partir du module de traction (courbe verte) et calculée à partir des mesures de gonflement (courbe mauve) du mélange non chargé. L'estimation provenant des mesures de traction est inférieure à celle obtenue par gonflement, de 15 % après 40h de vieillissement. Ces différences ont été imputées aux principes et aux hypothèses théoriques sur lesquelles sont basées ces deux méthodes de caractérisations, qui sont fondamentalement différentes. Bien que l'écart d'estimation soit relativement faible, l'utilisation d'une troisième technique de mesure, telle que la RMN, auraient été nécessaires pour déterminer laquelle des deux méthodes, entre le gonflement et la traction, est la plus adaptée pour estimer la densité de réticulation.

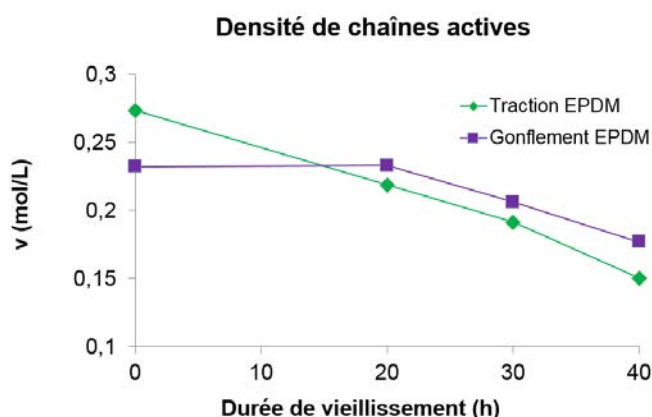


Figure 139 - Estimation de l'évolution de la densité de chaînes actives au cours du vieillissement, calculée à partir des mesures de module (courbe verte) et de gonflement (courbe mauve) du mélange non chargé

Afin d'évaluer la qualité des résultats des équations de  $\nu$  appliquées au mélange 100 ATH, l'estimation de la densité de réticulation a été comparée avec celle provenant des équations de Flory utilisées sur les mesures de gonflement du mélange non chargé.

### 3.3.3.2 Gonflement du mélange non chargé et 100 ATH

La Figure 140 représente la densité de chaînes calculée à partir des mesures de gonflement du mélange non chargé (courbe mauve), et à partir des mesures de gonflement du mélange 100 ATH (courbe rouge). L'estimation provenant du mélange 100 ATH est inférieure à celle obtenue par le mélange non chargé, de 12 % après 40h de vieillissement. Bien que l'écart entre ces deux estimations soit relativement faible, il ne peut être imputé uniquement aux hypothèses de calcul liées à la présence de charges, car cette comparaison nécessite de supposer que la diminution de la concentration de chaînes actives est indépendante de la présence des charges, i.e. que la dégradation de la matrice EPDM dans le mélanges 100 ATH est identique à celle du mélange non chargé. Or la dernière partie de ce chapitre montre que les charges ATH influence le vieillissement de l'EPDM. Les écarts de valeur constatés à 20h, 30h et 40h de vieillissement ne peuvent être considérés, et seules les valeurs à l'état neuf sont pertinentes pour la comparaison. L'écart de densité de chaînes actives des échantillons non vieillis étant de 2.2%, ces résultats montrent que l'extension de  $\nu$  appliquée au mélange 100 ATH offre une bonne correspondance avec les équations Flory appliquée au mélange non chargé.

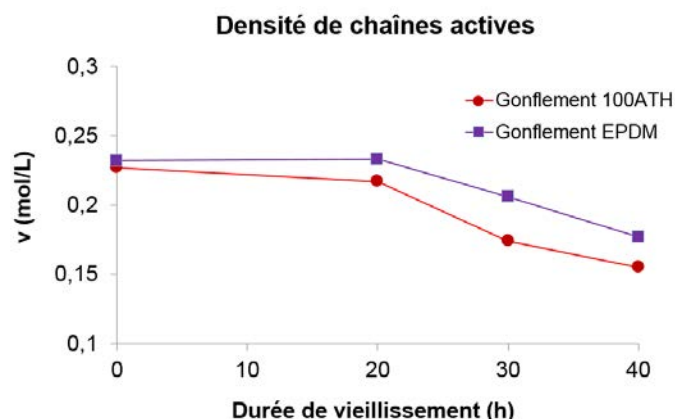


Figure 140 - Estimation de l'évolution de la densité de chaînes actives au cours du vieillissement, calculée à partir des mesures de gonflement du mélange 100 ATH (courbe rouge) et du mélange non chargé (courbe mauve)

### 3.3.4 Conclusion comparaisons

Même si il n'a pas pu être établi de manière certaine la fiabilité des valeurs de la densité de chaînes actives, les comparaisons effectuées précédemment ont permis de vérifier la cohérence entre les résultats de gonflement et traction, pour le mélange non chargé et 100 ATH. L'utilisation d'une troisième technique de mesure, telle que la RMN, aurait pu permettre d'affiner cette analyse comparative des estimations de la concentration de chaînes actives et confirmer la fiabilité de valeurs obtenues.

## 3.4 Conclusion sur la caractérisation du mélange 100 ATH

Le vieillissement thermique du mélange 100 ATH entraîne une diminution de la densité de chaînes actives, identifiée par l'augmentation de la capacité de gonflement du réseau et la diminution de sa raideur. Ce phénomène de rupture des chaînes du réseau a pour conséquence directe d'augmenter la quantité de chaînes libres présente dans la partie soluble.

Considérant les données, peu nombreuses, de la littérature concernant la fraction soluble, dont les valeurs sont généralement comprises entre 6% [9] et 20% [5], la quantité considérable de fraction soluble produite ici (31.4% après 40h à 130°C dans le cas du mélange 100 ATH) conduit à considérer dans la suite de ce chapitre l'impact relatif des chaînes actives et des chaînes libres sur les propriétés du mélanges 100 ATH.

## 4. Composition de la fraction soluble et propriétés du réseau

### Mélange 100 ATH

---

Considérant la proportion élevée de fraction soluble formée au cours du vieillissement, il a été réalisé des mesures sur des échantillons dont la fraction soluble a été extraite, pour dissocier la contribution du réseau de chaînes actives de l'influence de la fraction soluble sur les résultats, afin de mieux connaître la structure du réseau et la composition de la partie soluble.

#### 4.1 Composition de la fraction soluble

Afin de caractériser les chaînes libres et leur évolution au cours du vieillissement, des mesures de chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées sur la fraction soluble extraite du mélange 100 ATH.

##### 4.1.1 Chromatographie d'exclusion stérique

Les mesures de chromatographie d'exclusion stérique effectuées sur la fraction soluble montrent que la masse molaire moyenne des chaînes libres diminue fortement, atteignant dès 20h de vieillissement la masse molaire critique d'enchevêtrement théorique de l'EPDM (Figure 141), ce qui rend leur probabilité d'être enchevêtrées extrêmement faible.

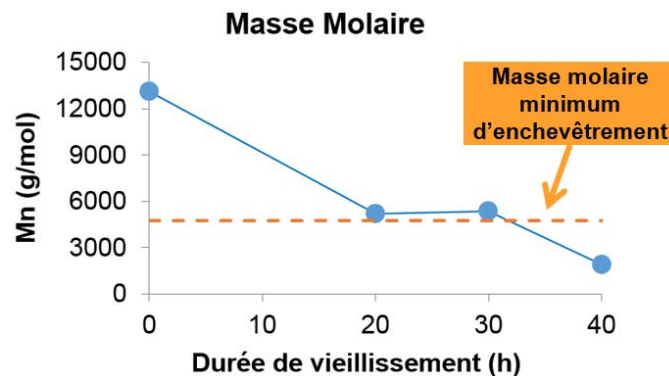


Figure 141 – Evolution au cours du vieillissement de la masse molaire en nombre (Mn) de la fraction soluble du mélange 100 ATH

La masse molaire critique d'enchevêtrement ( $M_{ce}$ ) est définie [1] comme étant égale à 2 ou 3 fois la masse molaire moyenne d'un segment compris entre deux nœuds d'enchevêtrement ( $Me$ ) :

$$2 Me < M_{ce} < 3 Me$$

Litvinov et al [2] ont estimé par des mesures de RMN effectuées sur un EPDM que  $Me$  était égale à 1900 g/mol.

On obtient alors :

$$3800 \text{ g/mol} < M_{ce} < 5700 \text{ g/mol}$$



Il a été choisi de représenter sur la Figure 141 une valeur moyenne de  $M_{ce}$ , plutôt qu'un intervalle, égale à 4750 g/mol.

Ce constat est confirmé par la comparaison de la masse molaire en nombre  $M_n$  de la fraction soluble avec la masse molaire moyenne entre nœuds de réticulation  $M_c$ , calculée par gonflement, (Figure 142) : Des 20h de vieillissement les deux masses molaires ont des valeurs similaires, rendant la probabilité des chaînes libres d'être enchevêtrées extrêmement faible.

La fraction soluble serait donc composée de chaînes courtes, se comportant comme un solvant diluant le réseau, plutôt que de longues chaînes enchevêtrées dans le réseau de chaînes actives.

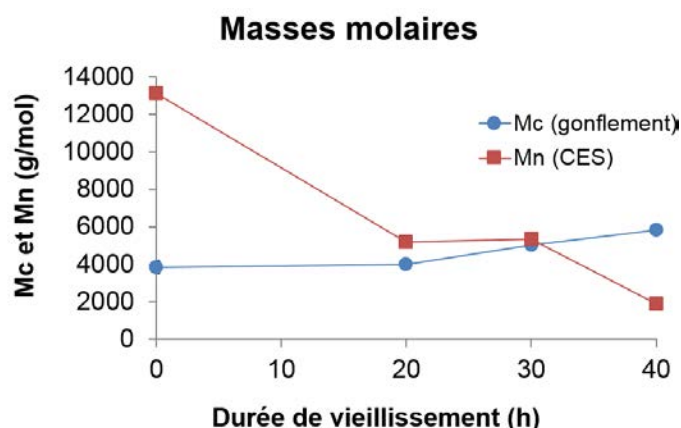


Figure 142 – Evolution, au cours du vieillissement, de la masse molaire entre nœuds de réticulation  $M_c$  calculée par gonflement (courbe bleue) et de la masse molaire en nombre  $M_n$  de la fraction soluble mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (courbe rouge) – Mélange 100 ATH

De plus les mesures de CES ont permis de calculer l'indice de polymolécularité  $I_p$  de la fraction soluble, dont la valeur est représentative de la largeur de la distribution de la masse molaire. Les résultats montrent que l'indice de polymolécularité augmente au cours du vieillissement (Figure 143) : Après 40h à 130°C, sa valeur augmente de 411%.

Ce résultat témoigne d'un élargissement de la distribution de la masse molaire de la fraction soluble, signifiant que la longueur des chaînes libres se disperse, en plus de diminuer au cours du vieillissement.

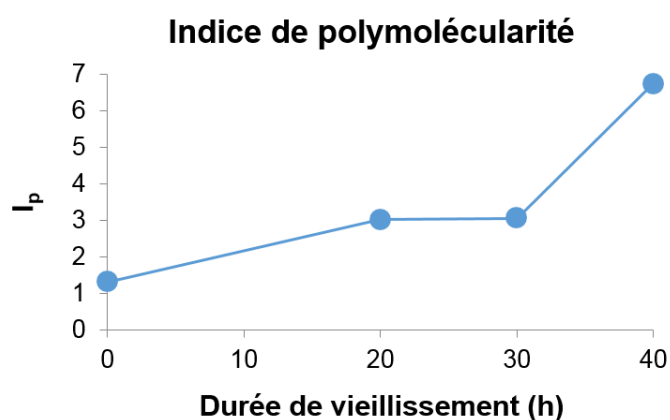
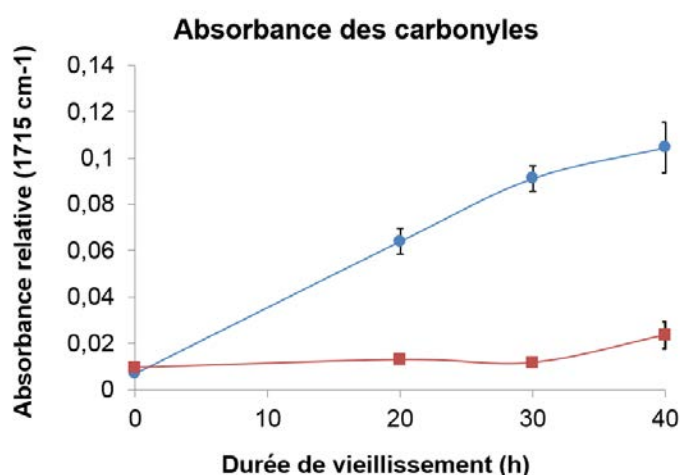


Figure 143 - Evolution, au cours du vieillissement, de l'indice de polymolécularité  $I_p$  de la fraction soluble du mélange 100 ATH – Déterminé par chromatographie d'exclusion stérique

Ces mesures de CES ont montré que les chaînes libres contenues dans la fraction soluble subissent de la scission de chaînes entraînant une diminution de leur longueur moyenne. Le chapitre bibliographie ainsi que le chapitre III ont permis de montrer que la rupture des chaînes actives est la manifestation à l'échelle macromoléculaire d'une oxydation du réseau. A priori, il doit en être de même pour la partie soluble du mélange. Donc, afin de d'étudier la répartition des produits d'oxydation, des mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur des échantillons avec et sans fraction soluble.

#### 4.1.2 Spectroscopie infrarouge

Les mesures de spectroscopie infrarouge en mode ATR, effectuées sur des échantillons sans fraction soluble, montrent que l'augmentation de l'absorbance des espèces carbonyles est négligeable comparée à celle des échantillons contenant leur partie soluble (Figure 144) : Sans fraction soluble l'augmentation est de 149% entre un échantillon neuf et un échantillon vieillis 40h, alors qu'avec fraction soluble l'augmentation est de 1407%.



**Figure 144 – Evolution de l'absorbance des carbonyles en fonction de la durée de vieillissement – Mesurée par ATR-IR sur le mélange 100 ATH – courbe rouge : échantillon dont la partie soluble a été extraite par solvant – courbe bleue : échantillon contenant sa fraction soluble - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures**

Ces mesures montrent que les échantillons dont la fraction soluble a été extraite ne contiennent quasiment plus d'espèces carbonyles.

Ces résultats laissent alors supposer que les produits d'oxydation sont concentrés presque exclusivement sur les chaînes qui ont été rompues au cours du vieillissement, puis évacuées lors de l'extraction par solvant. Un phénomène d'évacuation, par le solvant, de carbonyles liés au réseau ne semble pas envisageable, car il est peu probable que le xylène, apolaire, réagisse avec les produits oxydés polaires. Ceci implique donc que la proportion de carbonyles faisant parti du réseau de chaînes actives et pendantes est négligeable, et conduit à considérer que la quasi-totalité des espèces oxydées sont contenues dans la fraction soluble.

#### 4.1.3 Conclusion

La présence des produits d'oxydation dans la fraction soluble pourrait contribuer à la diminution de la longueur des chaînes libres pendant le vieillissement : En supposant un effet catalytique des produits

d'oxydation, signifiant que les espèces oxydées favorisent l'oxydation dans leur proximité immédiate, le phénomène de rupture serait favorisé au sein des chaînes libres de par la présence de la majorité des produits d'oxydation dans la fraction soluble. Ceci pourrait expliquer la forte diminution de la longueur des chaînes libres au cours du vieillissement, qui a été mesurée par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 141). Toutefois, aucune publication à notre connaissance n'a montré l'existence de cet effet catalytique. Cependant cette localisation de l'oxydation sur les chaînes qui ont été rompues semble en être un signe.

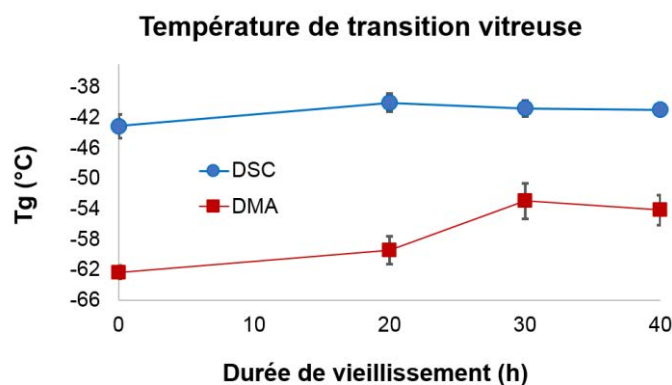
Dans le chapitre III il a été considéré, en accord avec les travaux de [28, 29], que l'augmentation de la concentration des espèces oxydées, fortement polaires, entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse. Pour évaluer l'impact de cette répartition des carbonyles identifiée par les mesures infrarouge précédentes, et donc pour considérer l'influence de la fraction soluble sur la Tg, il a été réalisé des essais de DMA et de DSC sur des échantillons extraits.

## 4.2 Température de transition vitreuse

### 4.2.1 Tg avec fraction soluble déterminées par DSC et DMA

Comme cela a été montré dans le chapitre III, la Tg du mélange 100 ATH augmente puis diminue légèrement. Cette évolution a été mesurée par DSC et par DMA (Figure 145) :

La Tg déterminée par DMA augmente de 15% au cours des trente premières heures de vieillissement puis décroît de 2.2%. La Tg déterminée par DSC augmente de 7% lors des vingt premières heures de vieillissement puis diminue de 2.3%.



**Figure 145 - Evolution de la Tg en fonction de la durée de vieillissement du mélange 100 ATH avec fraction soluble - mesurée par DSC (courbe bleue) moyennes et écarts-types sur 3 mesures – Mesurée par DMA (courbe rouge) moyennes et écarts-types sur 4 mesures**

Une augmentation de la Tg est habituellement interprétée comme provenant de la présence de produits d'oxydation polaires. Et sa diminution est synonyme d'un gain de mobilité du réseau de chaînes. Dans le cas du mélange 100 ATH, la concentration en espèces carbonyles augmente au cours du vieillissement (Figure 144), en même temps que la densité de chaînes actives diminue augmentant ainsi la mobilité du réseau (Figure 132). Il y a été alors supposé qu'il s'opère une concurrence entre ces deux phénomènes, puisque leur impact respectif sur la valeur de la Tg est opposé, et que la prédominance de l'un sur l'autre détermine l'évolution de la Tg. A partir de cette hypothèse, l'augmentation durant la première partie du vieillissement serait attribuée à l'accumulation de produits d'oxydation polaires, dont l'influence sur la Tg prédominerait par rapport à la diminution de la densité

de réticulation. Puis la diminution de la Tg en fin de vieillissement proviendrait de la forte diminution de la densité de chaînes actives, qui masquerait alors l'influence des espèces oxydées malgré que leur concentration continue d'augmenter.

Il est à noter qu'un écart non négligeable existe entre les valeurs de Tg déterminées par DSC et celles déterminées par DMA. Ces différences ont été imputées aux principes et aux hypothèses théoriques sur lesquelles sont basées ces deux méthodes de caractérisations, qui sont fondamentalement différentes, l'une thermique (DSC) et l'autre thermo-mécanique (DMA).

#### 4.2.2 Tg avec et sans fraction soluble déterminée par DSC

Les mesures de DSC effectuées sur des échantillons sans fraction soluble montrent, malgré des écarts types élevés, que la Tg diminue au cours du vieillissement (Figure 146) : Sa valeur décroît de 7.2% après 40h en étuve à 130°C.

Contrairement aux échantillons contenant leur fraction soluble, la Tg après extraction n'augmente pas durant les vingt premières heures. Cette différence confirme l'hypothèse justifiant de l'augmentation de la Tg par une accumulation de produits d'oxydation. En effet, comme l'ont montré les mesures de spectroscopies infrarouges précédentes, l'extraction des chaînes libres par solvant entraîne une évacuation presque totale des espèces oxydées. Ainsi la quasi-absence de produits d'oxydation dans les échantillons sans fraction soluble fait que leur température de transition vitreuse n'augmente pas. Au contraire, celle-ci décroît car la diminution de la densité de réticulation au cours du vieillissement entraîne une augmentation de la mobilité du réseau de chaînes.

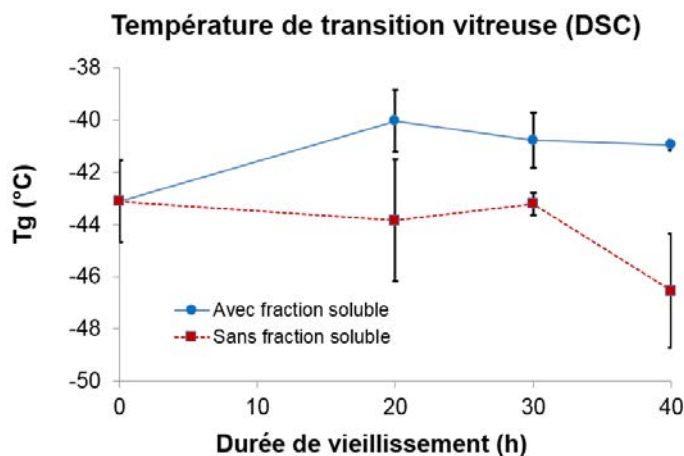


Figure 146 – Evolution de la Tg du mélange 100 ATH mesurée par DSC en fonction de la durée de vieillissement – courbe rouge : échantillon dont la partie soluble a été extraite par solvant – courbe bleue : échantillon contenant sa fraction soluble - Moyennes et écarts-types sur 3 mesures

#### 4.2.3 Tg avec et sans fraction soluble déterminée par DMA

Les mesures de DMA effectuées sur des échantillons sans fraction soluble montrent que les valeurs de Tg sont identiques avec et sans fraction soluble, aux barres d'erreur près (Figure 147).

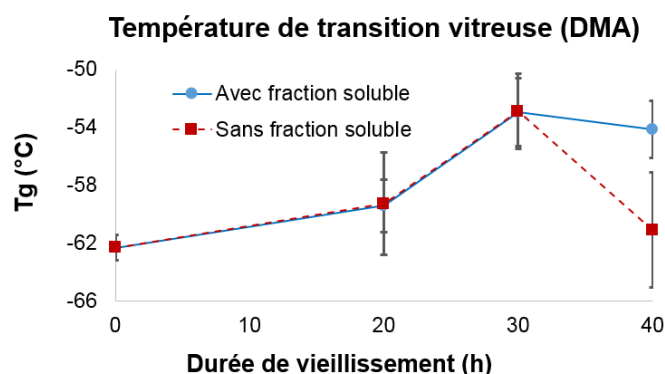


Figure 147 - Evolution de la Tg du mélange 100 ATH mesurée par DMA en fonction de la durée de vieillissement – courbe rouge : échantillon dont la partie soluble a été extraite par solvant – courbe bleue : échantillon contenant sa fraction soluble - Moyennes et écarts-types sur 6 mesures

Pour essayer de comprendre ce résultat, il faut considérer la méthode de détermination de la Tg par DMA : A la fin du chapitre III, les mesures de DMA ont montré la présence d'un second maximum de  $\tan\delta$ , située à une température supérieure à la Tg, dont l'amplitude augmente au cours du vieillissement, laissant supposer une réorganisation de la structure du matériau. Le graphique de la Figure 125 reproduit les résultats de DMA du chapitre III. Considérant la quantité importante de fraction soluble formée au cours du vieillissement, le second pic de  $\tan\delta$  située à  $-10^{\circ}\text{C}$  pourrait être dû à l'accumulation de chaînes libres, formant une seconde phase aux propriétés différentes de celle du réseau de chaînes actives.

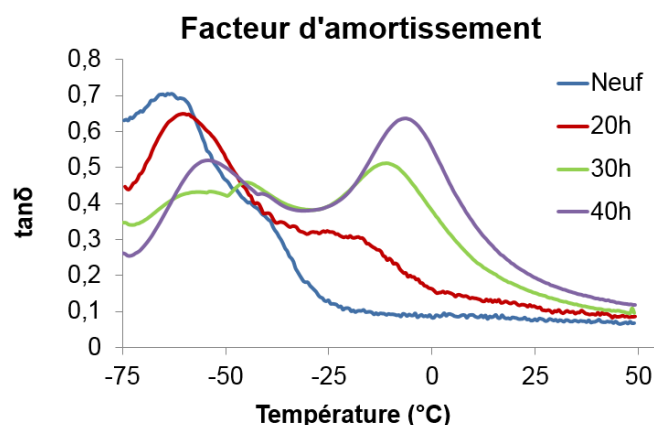
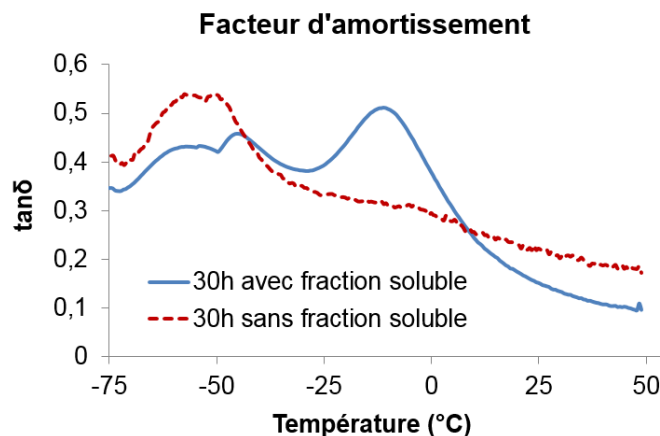


Figure 148 – Evolution du facteur d'amortissement, en fonction de la température d'essai, du mélange 100 ATH avec fraction soluble, neuf et vieillis

Afin de pouvoir confirmer cette hypothèse, le facteur d'amortissement d'échantillons vieillis 30h a été comparé avant et après extraction de la fraction soluble (Figure 149). La comparaison des mesures montre que  $\tan\delta$  possède un maximum, situé à  $-53^{\circ}\text{C}$  qui est commun aux échantillons avec et sans fraction soluble. Un second extremum de  $\tan\delta$  a été mesuré, situé à  $-10^{\circ}\text{C}$ , seulement dans les échantillons avec fraction soluble. Il a alors été supposé que le maximum situé à  $-53^{\circ}\text{C}$ , déterminant la valeur de la Tg, correspond à la réponse dynamique du réseau de chaînes actives et pendantes, et que la fraction soluble est associée au second pic situé à  $-10^{\circ}\text{C}$ . La détermination de la Tg par DMA ne prend donc en compte que le réseau de chaînes seul, sans considérer la présence de la fraction soluble. Ceci explique que les valeurs de Tg des échantillons avec et sans fraction soluble soient identiques, sauf la mesure à 40h dont la différence a été imputées à une dispersion des résultats étant donné les écarts types non négligeables.



**Figure 149 – Thermogramme de DMA représentant l'évolution du facteur d'amortissement d'échantillon du mélange 100 ATH vieillis 30h en fonction de la température – courbe rouge : échantillon dont la partie soluble a été extraite par solvant – courbe bleue : échantillon contenant sa fraction soluble**

Toutefois, si la valeur de  $T_g$  déterminée par DMA est indépendante de la fraction soluble, alors son augmentation au cours du vieillissement ne peut s'expliquer par une accumulation de produits d'oxydation, puisque qu'il a été montré précédemment que les espèces oxydées sont presque exclusivement localisées dans la partie soluble du mélange. Cette augmentation de la  $T_g$  est le témoignage d'une perte de mobilité des chaînes, que la caractérisation effectuée jusqu'à présent ne peut justifier. Les hypothèses pouvant expliquer cette évolution sont nombreuses et variées. Elle pourrait provenir d'une modification des interactions charges matrice, ou bien d'une dégradation hétérogène qui engendrerait des zones très dégradées et d'autres très réticulées, par exemple. La caractérisation du comportement mécanique du chapitre V apporte des résultats supplémentaires permettant d'affiner la compréhension de l'évolution du mélange 100ATH.

De plus, il est à noter que la température du second extremum du facteur d'amortissement (correspondant à la fraction soluble) augmente au cours du vieillissement. Cela a été supposé provenir de l'accumulation des produits d'oxydation, associée à la forte augmentation de la quantité de chaînes libres.

Considérant les importantes modifications de la structure macromoléculaire que subit le mélange 100 ATH, il a été considéré l'évolution de sa densité au cours du vieillissement, ainsi que la température de dégradation mesurée par ATG.

### 4.3 Densité

Les mesures de densité effectuées sur le mélange 100 ATH montrent une augmentation de 1.3% après 40h de vieillissement (Figure 150). Considérant les écarts types, cette variation est considérée comme négligeable. Il a donc été supposé que la scission des chaînes, l'augmentation de la fraction soluble et la formation de produits d'oxydation n'a pas d'influence sur la densité.

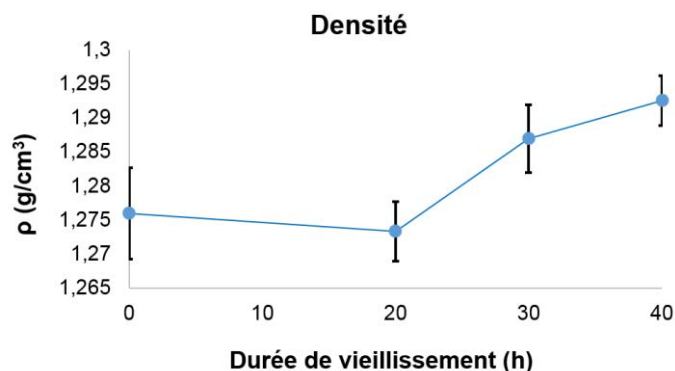


Figure 150 - Evolution de la densité du mélange 100 ATH en fonction de la durée de vieillissement

#### 4.4 Température de dégradation

Les mesures d'ATG effectuées sur le mélange 100 ATH montrent une augmentation de la température de dégradation de 2.5 % après 40h de vieillissement (Figure 151). Considérant les écarts types, cette variation est considérée comme négligeable. Il a donc été supposé que la scission des chaînes, l'augmentation de la fraction soluble et la formation de produits d'oxydation n'a pas d'influence sur la température de dégradation de la matrice.

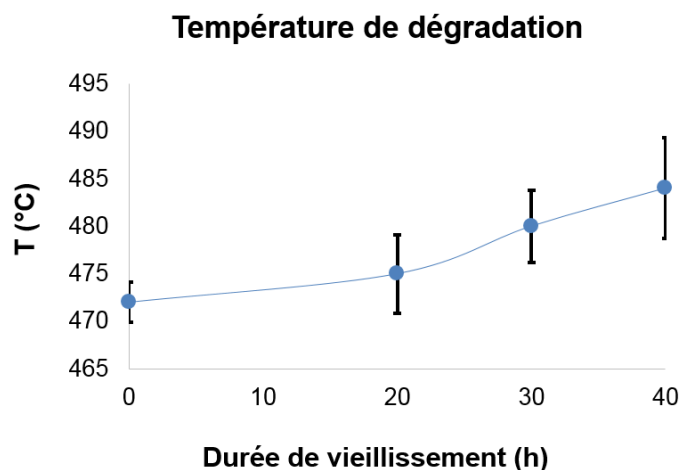


Figure 151 - Evolution de la température de dégradation du mélange 100 ATH en fonction de la durée de vieillissement

#### 4.5 Conclusion sur la composition de la fraction soluble et les propriétés du réseau du mélange 100 ATH

Le phénomène de dégradation prédominant qu'est la scission de chaînes, entraîne une diminution de la densité de chaînes actives et une augmentation de la quantité de chaînes libres.

La caractérisation détaillée du mélange 100 ATH a montré que :

- Le réseau perd en mobilité au cours du vieillissement, par ce qui pourrait être la conséquence d'une dégradation hétérogène, qui engendrerait des zones très dégradées et d'autres très réticulées. La caractérisation mécanique du chapitre V apporte des résultats conduisant à émettre cette hypothèse.

- la fraction soluble est composée de chaînes libres, portant la quasi-totalité des produits d'oxydation, qui sont soumises au phénomène de scission de chaînes, entraînant une diminution de leur longueur moyenne et conduisant à une importante dispersion de leur masse molaire. Cette accumulation de produits d'oxydation et de chaînes libres dans la fraction soluble semble être à l'origine d'une diminution de sa mobilité, identifiée par l'augmentation de la température du second extremum du facteur d'amortissement.

Considérant que la dégradation thermique provoquait une scission de chaînes prédominantes dans les cinq mélanges de l'étude, comme cela a été montré au début de ce chapitre, il a été supposé que l'interprétation des résultats de la caractérisation détaillée du mélange 100 ATH s'applique aux cinq mélanges. Toutefois, afin d'étudier l'effet de la quantité de charges et du traitement de surface sur le vieillissement, une comparaison de la densité de chaînes actives, de la fraction soluble et du module de traction a été effectuée entre des cinq mélanges.

## 5. Effet de la quantité de charges et du traitement de surface

Afin d'évaluer l'influence des charges, de leur proportion, et du traitement de surface sur le vieillissement du réseau, une comparaison de l'évolution de la densité de réticulation, de la fraction soluble et du module de traction a été effectuée entre les cinq mélanges de l'étude. Pour chacun de ces trois paramètres, il a été considéré la variation de valeur entre l'état neuf et après 30h de vieillissement.

Cela permet de s'affranchir des faibles différences qui existent initialement entre les mélanges, afin de pouvoir comparer seulement l'évolution entre l'état neuf et l'état vieilli.

### 5.1 Densité de réticulation

Les résultats montrent que la diminution de la densité de réticulation, après 30h de vieillissement, est plus importante dans les mélanges chargés que dans le mélange non chargé (Figure 152).

Les résultats sont similaires pour les mélanges chargés à 33phr et à 100phr : La diminution ne semble pas être influencée par la proportion de charge.

Les résultats sont similaires pour les mélanges contenant des charges ATH et TATH : La diminution ne semble pas être influencée par le traitement de surface.

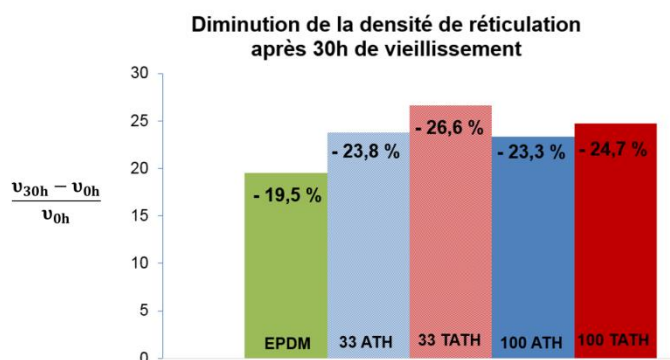


Figure 152 – Diminution de la densité de réticulation après 30h de vieillissement



## 5.2 Fraction soluble

Les résultats montrent que l'augmentation de la fraction soluble, après 30h de vieillissement, est plus importante dans les mélanges chargés que dans le mélange non chargé (Figure 153).

Exceptés les résultats du mélange 33 ATH qui sont un peu inférieures à ceux des autres mélanges, ces résultats ne montrent pas d'influence de la proportion de charges ni du traitement de surface sur l'augmentation de la fraction soluble au cours du vieillissement.

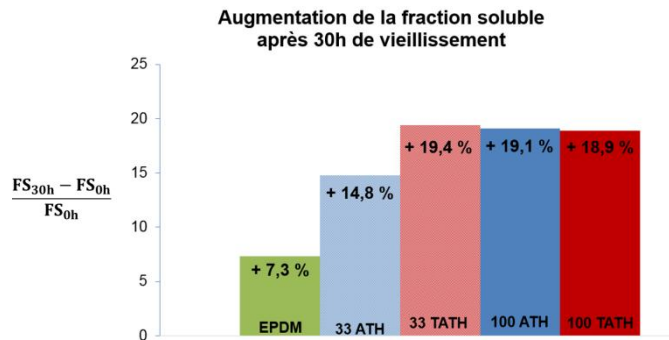


Figure 153 – Augmentation de la fraction soluble après 30h de vieillissement

## 5.3 Module de traction

Les résultats montrent que la diminution du module de traction, après 30h de vieillissement, est plus importante dans les mélanges chargés que dans le mélange non chargé (Figure 154).

Les faibles différences variation du module entre les mélanges chargés semblent indiquer que la proportion de charges et le traitement de surface n'influence pas la diminution de la raideur au cours du vieillissement.

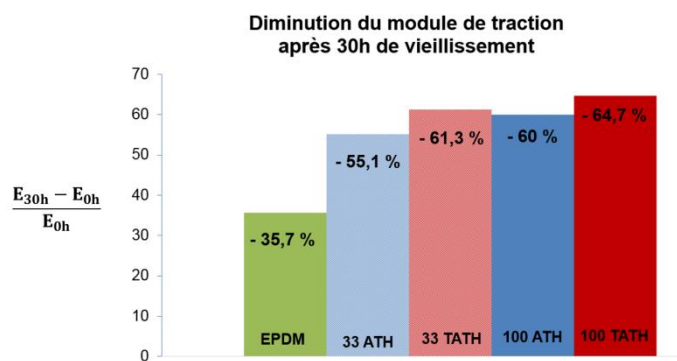


Figure 154 - Diminution du module de traction après 30h de vieillissement

## 5.4 Conclusion sur l'effet de la quantité de charges

Les résultats précédents ont montré que la présence des charges entraîne une diminution plus importante au cours du vieillissement de la densité de réticulation et du module de traction, ainsi qu'une augmentation plus élevée de la fraction soluble.

La présence des charges semble entraîne une dégradation plus importante des propriétés du matériau. Les mesures de traction et de gonflement de [23, 5], effectuées sur un EPDM relativement proche comprenant des charges ATH, ont menés au même constat. Ceci a été justifié par [24, 25, 26] comme provenant du fait que le vieillissement des charges ATH entraînerait la formation de radicaux à l'origine de l'oxydation et de la dégradation supplémentaire des propriétés du mélange. Ces radicaux, situés à la surface des charges, entraîneraient une dégradation de l'interface charge-matrice.

Il a également été considéré le fait que la conductivité thermique des charges est beaucoup plus élevée que celle de l'EPDM ( $237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour l'alumine  $\text{AlO}_3$ , et  $0.38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour l'EPDM), conduisant à ce que la présence des charges entraîne une meilleur diffusion de la chaleur dans les échantillons, en particulier à leur interface où les chaînes du réseau sont en contact direct avec la surface des charges. Il a alors été émis l'hypothèse que cela pourrait provoquer une dégradation plus rapide de l'EPDM, comparé à un mélange non chargé dans lequel la conduction de la chaleur ne se fait qu'au point de contact entre les chaînes (nœuds de réticulation ou enchevêtrements).

Toutefois ces deux explications impliquent que la proportion de charges devrait influencer sur la dégradation des mélanges, ce que les résultats ne montrent pas.

## 5.5 Conclusion sur l'effet du traitement de surface

Les comparaisons de la densité de réticulation, de la fraction soluble, et du module de traction, ont montré des faibles différences de valeurs entre les mélanges contenant des charges ATH et ceux contenant des charges TATH. Ces résultats semblent indiquer que le traitement de surface n'influence pas le vieillissement de l'EPDM.

## 6. Conclusion

---

Les résultats de ce chapitre montrent que le vieillissement oxydatif des mélanges de l'étude entraîne un phénomène de rupture des chaînes, actives et libres, conduisant à la diminution de la densité de réticulation ainsi qu'à l'augmentation de la fraction soluble, qui contient les chaînes rompues portant la majorité des produits d'oxydation mesurés par FTIR-ATR.

Cette dégradation de la structure des mélanges, qui semble être amplifiée par la présence des charges mais insensible au traitement de surface, a pour conséquence d'engendrer une perte de raideur des matériaux, identifiée par la décroissance du module de traction. Ceci mène à considérer l'impact du vieillissement sur le comportement mécanique des mélanges, et en particulier la contribution du réseau et l'influence de la fraction soluble sur la résistance à la traction et à la fissuration, dont l'étude est le sujet du chapitre suivant.

## 7. Références

---

1. Roncin A., Etude de la modification des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire. Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux autocollants, thèse, 2011
2. Litvinov V.M., Barendswaard W., Van Duin M., The density of chemical crosslinks and chain entanglements in unfilled EPDM vulcanizates as studied with low resolution solid state  $^1\text{H}$  NMR, Rubber Chemistry and Technology, Vol. 71, No. 1, pp. 105-118, 1998
3. Flory P., Rehner J., Statistical mechanics of swelling of polymer networks, Journal of Chemical Physics, 18(1), p. 108-111, 1950
4. Kraus G., Swelling of filler-reinforced vulcanizates, Journal of Applied Polymer Science, 7(3), p. 861-871, 1963
5. Shabani A., Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et charges d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés, Thèse, 2013
6. Gabrielle B., Lorthioir C., Lauprêtre F., Thermal aging of interfacial polymer chains in ethylene-propylene-diene terpolymer/aluminium hydroxide composites: Solid-state NMR study, J. of Physical Chemistry, 115, 12392-12400, 2011
7. Ben Hassine M., Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Thèse, 2013
8. Basfar A.A., Abdel-Aziz M.M., Mofti S., Accelerated aging and stabilization of radiation-vulcanized EPDM rubber, radiation Physics and Chemistry 57, 2000
9. Planes E., Chazeau L., Vigier G., Stuhldreier T., Influence of silica fillers on the ageing by gamma radiation of EPDM nanocomposites, Composites Science and Technology, 2010
10. Kramer O., Ferry J.D., Science and technology of rubber, Edited by Eirich F.R., Academic Press Inc., Chapitre 5, p. 200-201, 1978
11. Gent A. N., Engineering with rubber, Hanser, 2012
12. Payne A. R., Dynamic properties of filler-loaded rubbers, in Reinforcement of elastomers, G. Kraus, Editor, Interscience Publishers: New York. p. 69-123, 1965
13. Sosson F., Evolution des propriétés viscoélastiques d'élastomères chargés soumis à des sollicitations mécaniques dynamiques, thèse, 2007
14. Smallwood H.M., Limiting law of the reinforcement of rubber, Journal of Applied Physics, 15(11), p. 758-766, 1944
15. Kerner E.H., The elastic and thermoelastic properties of composite media, Proc. Phys. Soc. A69, 808-813, 1956
16. Brinkman H.C., A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles, Applied Scientific Research Section A-Mechanics Heat Chemical Engineering Mathematical Methods (1), 27-34, 1947
17. Eilers H., Kolloid-Z, 97, 313, 1941
18. Khedimi F., Modélisation micromécanique des élastomères charges, Mechanics. Université Aix-Marseille I, 2011
19. Guth E., Gold O., On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspension, Phys. 53 Rev., 1938
20. Schuster R.H., Muller M., ACS Rubber division, Rhode Island, 2001
21. Guth E., Theory of filler reinforcement, J. Appl. Phys., 16(20), 1945
22. Aboudi J., An unfilled micromechanical approach, Mechanics of composite materials, Elsevier, 1991

23. Planes E., Chazeau L., Vigier G., Fournier J., Stevenson-Royaud I., Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 95 (6), pp.1029-1038, 2010
24. Pushkareva R, Kalinichenko E, Lytovchenko A, Pushkarev A, Kadochnikov V, Plastynina M, *Applied Clay Science*, 21, 117-123, 2002
25. Yang X, Sun Z, Wang D, Forsling W. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 308, 395-404, 2007
26. Kogure T. *Journal of American Ceramic Society*, 82, 716-720, 1999
27. Renaudin G., Etude d'un hydroxyde simple d'aluminium : la bayerite, Thèse, 1998
28. Carrega M., Les polymères, de la molécule à l'objet, Essonne: Les Ulis : EDP Sciences. 233, 1999
29. Halary J.L., Lauprêtre F., De la macromolécule au matériau polymère – Synthèse et propriétés des chaînes, Edition Belin, 2006

---

## CHAPITRE V – Evolution du comportement mécanique au cours du vieillissement

---

Les chapitres précédents ont montré que le vieillissement thermique entraîne une réorganisation macromoléculaire du matériau, qui se manifeste par une prédominance du phénomène de rupture des chaînes du réseau et par l'accumulation de chaînes libres, conduisant à la formation d'une partie soluble conséquente au sein du matériau. L'objectif de ce chapitre est d'étudier l'impact de ces modifications de la structure des mélanges sur leur comportement mécanique.

### 1. Résistance à la traction des cinq mélanges de l'étude

---

L'étude du comportement mécanique s'est principalement effectuée au travers d'essais de traction monotones réalisés sur des éprouvettes haltères (voir protocole au chapitre II). Ces essais, de réalisation simple, permettent de mesurer, tracer et calculer l'évolution au cours du vieillissement de paramètres et propriétés représentatifs de la réponse mécanique du matériau.

Il a été montré dans le chapitre IV que le vieillissement thermique entraîne une diminution de la densité de chaînes actives du réseau, ayant pour conséquence une perte de raideur. Celle-ci a été quantifiée par la décroissance du module de traction (Figure 136).

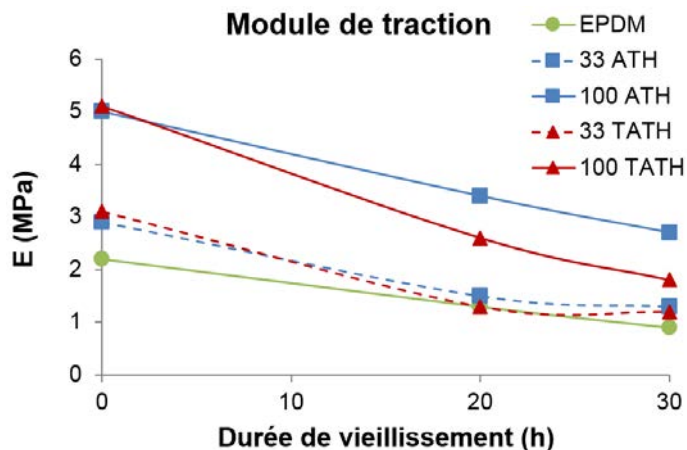


Figure 155 - Evolution du module de traction au cours du vieillissement des cinq mélanges

L'étude des courbes de traction, représentant l'évolution des contraintes en fonction de la déformation (Figure 157), montre qu'au cours du vieillissement l'état de contrainte, dans les éprouvettes des cinq mélanges, diminue pour un niveau de déformation donné.

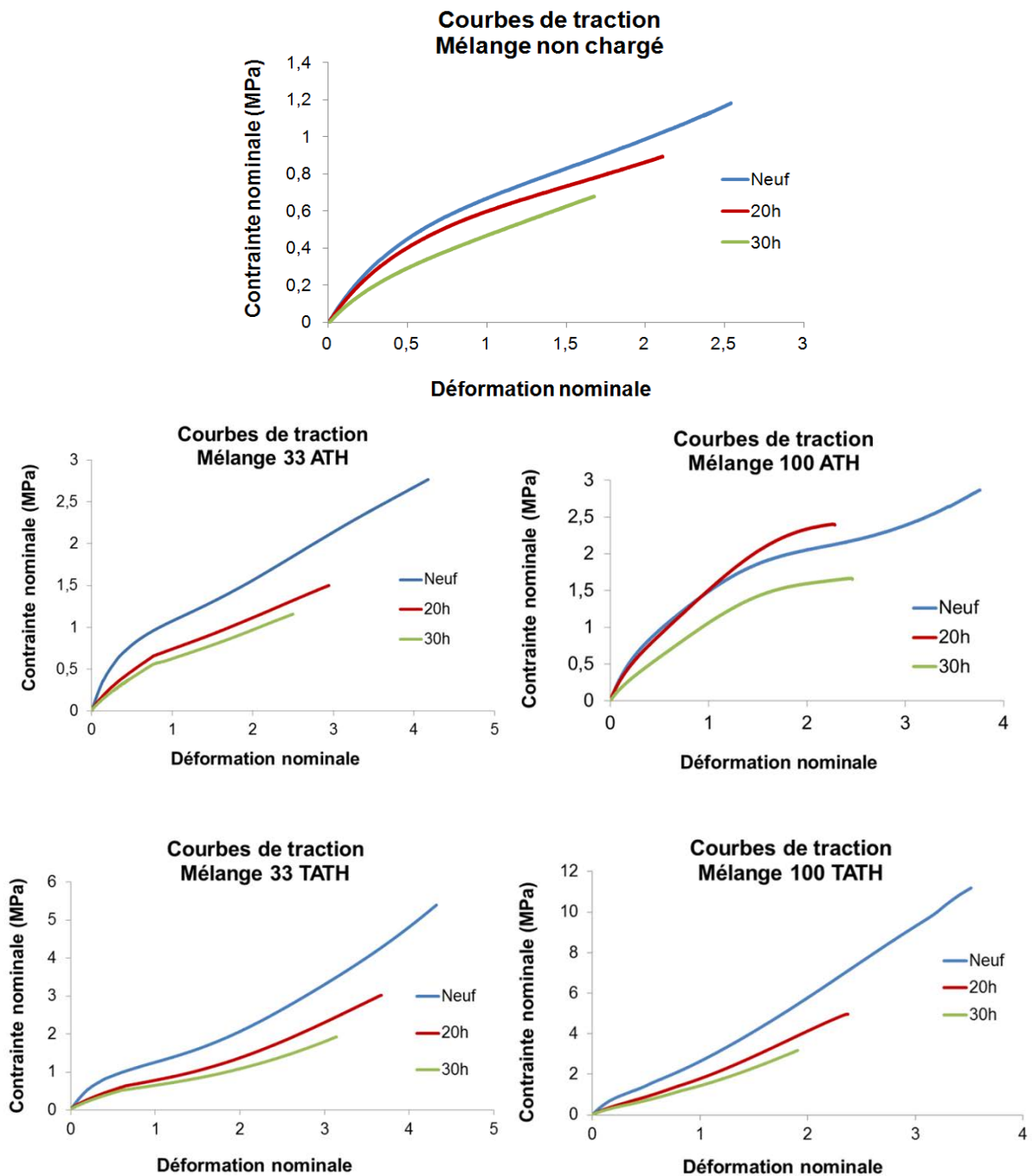


Figure 156 – Courbes de traction des cinq mélanges neuf et vieillis

Comme l'ont explicité les différents modèles issus de la théorie de l'élasticité caoutchoutique [3], la valeur des contraintes peut être exprimée en fonction de la déformation et de la densité de réticulation. Ainsi la diminution de la densité de chaînes actives, qu'entraîne la prédominance de la scission de chaînes, devrait être à l'origine d'une perte de raideur du matériau : moins un réseau est réticulé, moins la densité de chaînes élastiquement actives est grande, et moins les efforts développés seront élevés lors de sa déformation.

Cela se manifeste ici par la décroissance au cours du vieillissement des contraintes dans les éprouvettes et du module de traction, de manière similaire pour les cinq mélanges de l'étude. Comme dans les chapitres précédents, la caractérisation détaillée du comportement mécanique a été limitée au mélange 100 ATH, car c'est le mélange ayant la composition la plus proche de celle des isolants de

câble : l'impact du vieillissement de la structure sur le comportement mécanique a été étudié par la réalisation d'essais de traction (uni-axiaux, cycliques, DMA) et de mesures de propagation de fissures.

## 2. Résistance à la traction et à la fissuration

### Mélange 100 ATH

---

#### 2.1 Traction monotone

##### 2.1.1 Etat de contrainte et raideur

Comme il a été rappelé ci-dessus, la diminution de la densité de chaînes actives, qu'entraîne la prédominance de la scission de chaînes, serait à l'origine de la perte de raideur du matériau au cours du vieillissement. Cela se manifeste dans le mélange 100 ATH par la décroissance des contraintes : Les courbes de traction (Figure 157) montrent qu'au cours du vieillissement l'état de contrainte dans les éprouvettes diminue pour un niveau de déformation donné.

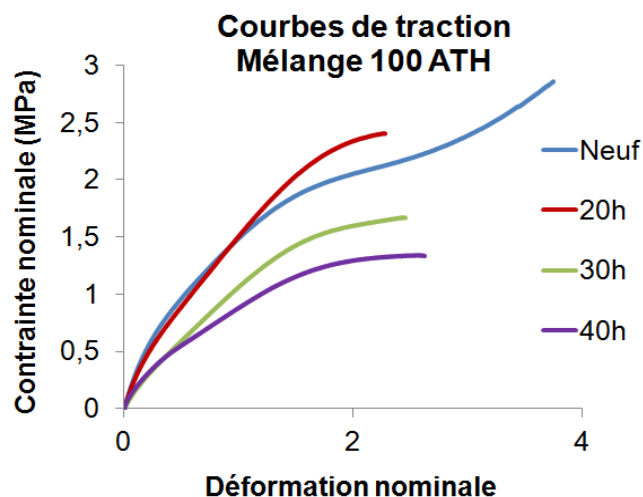


Figure 157 – Courbes de traction du mélange 100 ATH neuf et vieillis

Cette perte de raideur se traduit également par la diminution du module de traction (Figure 136) : Sa valeur diminue de 34 % après 40h de vieillissement.

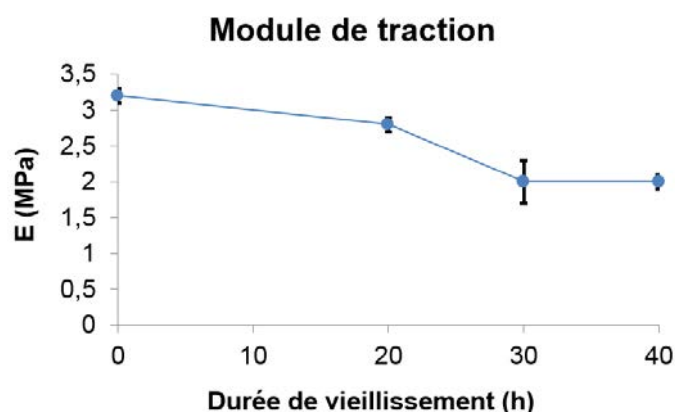


Figure 158 – Evolution au cours du vieillissement du module de traction du mélange 100 ATH - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

Il est toutefois à noter que le module de traction reste constant entre 30h et 40h, laissant supposer que d'autres paramètres que la concentration de chaînes actives doivent être considérés pour pleinement expliquer l'évolution du comportement à la traction. Il a été supposé par [12] qu'une augmentation du module d'un EPDM contenant des charges ATH, ayant subi un vieillissement thermique dominé par de la scission de chaînes, provenait d'une augmentation des interactions entre les charges et la matrice. Un tel phénomène, concurrençant l'effet de la rupture des chaînes du réseau, pourrait expliquer l'arrêt de la décroissance du module de traction du mélange 100 ATH entre 30h et 40h.

### 2.1.2 Contrainte à la rupture

Cette diminution des propriétés mécaniques du mélange se manifeste également dans son comportement en grandes déformations et à la rupture : La contrainte à la rupture du mélange 100 ATH diminue au cours du vieillissement (Figure 159). Sa valeur décroît de 55 % après 40h de vieillissement.

Celette et *al* [4, 5] et Mendes et *al* [6] ont justifié cette diminution comme étant la conséquence de la prédominance du phénomène de scission de chaînes. Klüppel et *al* [7] précisent cette justification en ajoutant l'hypothèse que les chaînes pendantes peuvent réduire la contrainte à la rupture. La diminution de la contrainte à la rupture du mélange 100 ATH proviendrait donc de la diminution de la densité de chaînes actives et de l'augmentation des chaînes pendantes dans le réseau au cours du vieillissement.



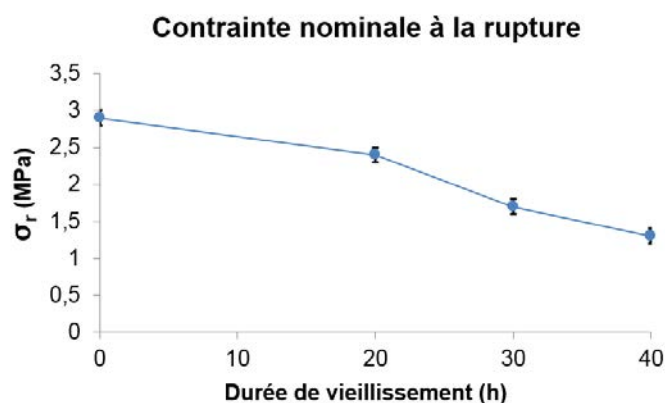


Figure 159 – Evolution de la contrainte nominale à la rupture au cours du vieillissement du mélange 100 ATH - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

### 2.1.3 Déformation à la rupture

La déformation à la rupture du mélange 100 ATH diminue au cours des vingt premières heures de 38 %, puis reste plus ou moins constante entre 20h et 40h (Figure 160).

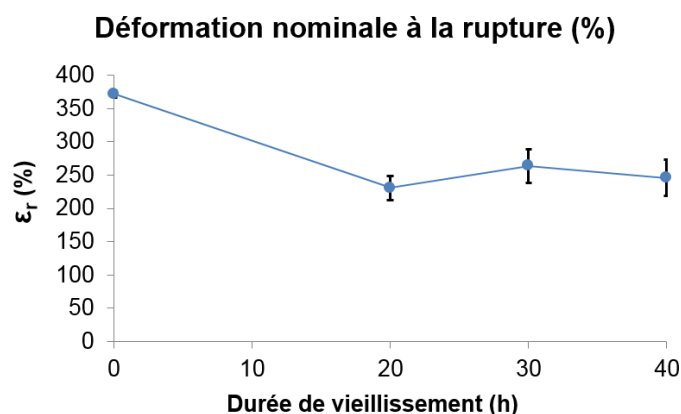


Figure 160 – Evolution de la déformation nominale à la rupture du mélange 100 ATH au cours du vieillissement - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

L'interprétation des variations d'élongation à la rupture est un exercice délicat, de par le fait qu'interviennent de nombreux facteurs déterminants, dont les influences peuvent être opposées :

Des modèles basés sur l'élasticité caoutchoutique ([34], [42]) prédisent une déformation à la rupture inversement proportionnelle à la densité de réticulation, dans le cas théorique d'un réseau parfait, réticulé et non chargé. Ainsi, pour des réseaux élastomères non vieillis, plus la densité de chaînes actives est faible plus la capacité du réseau à se déformer est élevée, ce qui se manifeste par une augmentation de la déformation à la rupture.

Les résultats de ces modélisations ont été confirmés expérimentalement, pour des temps de vieillissement courts, par Shabani [12], Hsu et al [23], Calvreur et al [15].

D'autres auteurs ont confirmé cela en montrant que l'augmentation de la densité de réticulation limite l'extension des chaînes du réseau [8, 9] et conduit à une diminution de la déformation à la rupture [10, 11].

Cependant de nombreux articles traitant du vieillissement des copolymères éthylène-propylène (Celette et *al* [4], Shabani [12], Assink et *al* [13], Ben-Hassine [10], Celina et *al* [14], Gilen et *al* [16], Clavreul et *al* [15], Planès et *al* [17], Ito et *al* [19], Delor et *al* [20], Zhang et *al* [21], Ekelund et *al* [22], Hsu et *al* [23]), ont montré que la prédominance de la scission de chaînes entraîne une diminution de la déformation à la rupture. Pour expliquer ce résultat, il a été considéré que dans le cas d'un élastomère soumis à de la traction, la rupture s'amorce à partir de défauts et se propage par leur coalescence (Gent et *al* [24], Gent et *al* [25], Eirich et *al* [26]). Il a alors été supposé que la dégradation du réseau par rupture des chaînes, lors du vieillissement, se fait de façon hétérogène et entraîne la formation de défauts qui, lors de la sollicitation de traction, forment des concentrations de contraintes et amorcent la rupture prématurée de l'éprouvette (Nait-Abdelaziz et *al* [27], Planes et *al* [18], Shabani et *al* [12], Bueche et *al* [29], Choi et *al* [41], Roland et *al* [40]). Ces défauts peuvent être des hétérogénéités dans la répartition des nœuds de réticulation, dans la distribution de la longueur des chaînes (Mark et *al* [43], Halpin et *al* [28]), ou bien des chaînes pendantes ou libres et enchevêtrées. Dans le cas d'une prédominance de la scission de chaînes lors d'un vieillissement, la diminution de la déformation à la rupture serait donc plus représentative de la formation et la coalescence (par cavitation, fissuration) de défauts de diverse nature que de la variation du nombre de chaînes actives.

La diminution de la déformation à la rupture du mélange 100 ATH au cours des 20 premières heures serait alors la conséquence de la formation d'hétérogénéités dans le réseau, induit par la prédominance de la rupture de chaînes. Le fait que sa valeur reste constante entre 20h et 40h pourrait alors être interprété comme la conséquence de la concurrence entre la formation de défauts et la diminution de la densité de chaînes actives, qui serait alors à partir de 20h suffisamment conséquente pour apporter un gain d'élongation au réseau. D'après Planes et *al* [18], à partir d'un certain état de dégradation du réseau, il pourrait également s'ajouter un phénomène de décohésion des charges de la matrice élastomère, qui contribuerait à l'augmentation de la déformation à la rupture.

#### 2.1.4 Energie de rupture

Ces résultats de traction montrent donc que la prédominance de la scission des chaînes entraîne une diminution de la raideur et une perte de la résistance à la rupture du mélange 100 ATH. Cette dernière est quantifiable au travers de la décroissance de l'énergie de rupture, qui correspond à l'énergie mécanique qu'il est nécessaire d'apporter à l'éprouvette pour qu'elle se rompe (Figure 161). Sa valeur est égale à l'aire sous la courbe contrainte-déformation, conférant à cette propriété la particularité de considérer, sans distinction, le niveau d'effort dans le matériau et son élongation jusqu'à la rupture de l'éprouvette. Ceci peut conduire à ce que l'énergie de rupture ne rende pas compte d'une disparité importante entre la valeur des contraintes et le niveau de déformation, la valeur élevée de l'un pouvant masquer la faible valeur de l'autre. Cependant ici, la diminution de l'énergie de rupture (de 69% après 40h de vieillissement) est due à la diminution simultanée des contraintes et de la déformation.

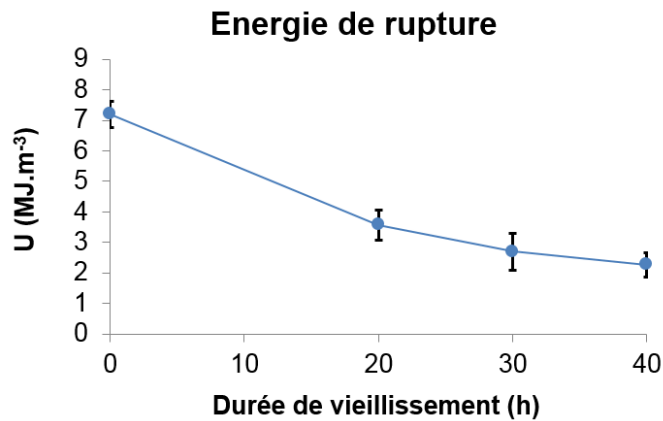


Figure 161 – Evolution de l'énergie de rupture en traction du mélange 100 ATH au cours du vieillissement - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

### 2.1.5 Conclusion

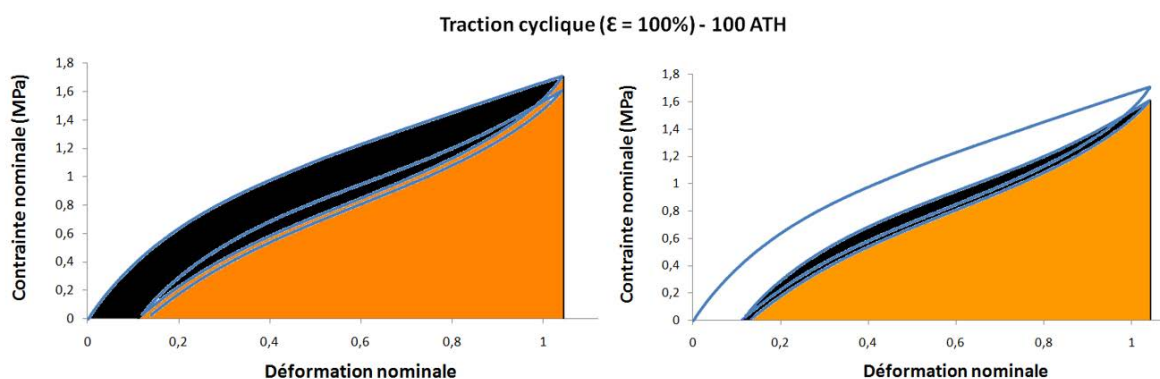
Ces résultats de traction monotone ont permis de mettre en évidence que l'évolution du comportement mécanique du mélange 100 ATH, et en particulier de l'élongation à la rupture ainsi que du module de traction, ne peut être justifiée par la seule diminution de la densité de réticulation : la formation de défauts et d'hétérogénéités, la forte proportion de fraction soluble et son influence sur la réponse mécanique doivent être considérées, de même que la présence des charges et leurs interactions avec la matrice EPDM. Des essais supplémentaires sont donc nécessaires pour pleinement comprendre ces résultats et affiner la caractérisation du matériau.

## 2.2 Traction cyclique

### 2.2.1 Comportement dissipatif en grandes déformations

Afin d'évaluer le comportement dissipatif du mélange 100 ATH, des essais de traction cyclique ont été effectués sur des éprouvettes haltères. Ces essais se composent de deux chargements successifs allant jusqu'à 100% de déformation puis deux autres allant jusqu'à 200% de déformation, à une vitesse de 50mm/min (voir protocole au chapitre II).

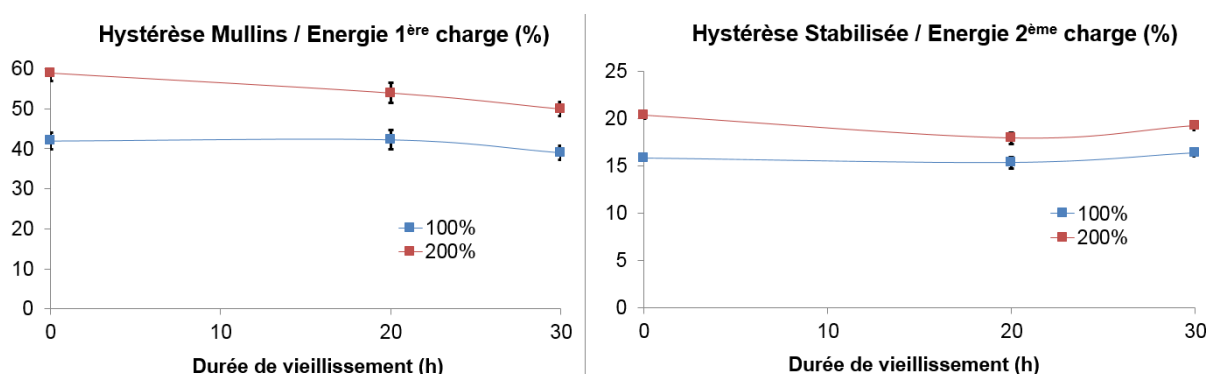
La dissipation du mélange est estimée à travers la proportion d'énergie dissipée relative à l'énergie apportée à l'éprouvette. Pour cela il a été considéré le rapport de l'hystérèse (correspondant à l'aire entre la courbe de charge et la courbe de décharge – représentée par les surfaces noires sur la Figure 72) par l'énergie de charge (aire sous la courbe de charge - représentée par la somme des surfaces noire et orange sur la Figure 72). Ce rapport a été calculé pour le premier cycle (graphique de gauche sur la Figure 72), considérant ainsi l'hystérèse de Mullins, qui est représentative de l'endommagement, et pour le second cycle (graphique de droite sur la Figure 72), considérant alors l'hystérèse stabilisée, qui est représentative de la viscoélasticité non linéaire. Ce calcul a été effectué pour les cycles de 100% et de 200% d'élongation.



**Figure 162 – Courbes contraintes-déformation en traction cyclique du mélange 100 ATH, composées de deux cycles à 100% de déformation – A gauche : hystérèse de Mullins en noir – A droite : hystérèse stabilisée en noir**

Les résultats montrent que la proportion d'énergie dissipée, relativement à l'énergie mécanique apportée aux échantillons, diminue légèrement au cours du vieillissement, lors des deux chargements allant jusqu'à 100% et 200% de déformations (Figure 163) :

- Après 30h de vieillissement le rapport de l'hystérèse de Mullins sur l'énergie de première charge diminue de 7.1% après l'application d'une elongation de 100%, et diminue de 15.3% après l'application d'une elongation de 200%.
- Après 30h de vieillissement le rapport de l'hystérèse stabilisée sur l'énergie de la seconde charge augmente de 3.8% après l'application d'une elongation de 100%, et diminue de 5.4% après l'application d'une elongation de 200%.



**Figure 163 - Evolution au cours du vieillissement de la dissipation d'énergie du mélange 100 ATH obtenue par traction cyclique – A gauche : Rapport de l'hystérèse de Mullins sur l'énergie de première charge – A droite : Rapport de l'hystérèse de stabilisée sur l'énergie de la seconde charge - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures**

*Les valeurs de dissipation relative, ainsi que les variations, sont plus élevées lors du premier cycle par la cause de l'effet Mullins [39].*

Ces résultats de traction cycliques semblent indiquer que le comportement du mélange 100 ATH devient un peu moins dissipatif et s'endommage moins au cours du vieillissement.

### 2.2.2 Comportement dissipatif en petites déformations

Afin de compléter ces mesures, des essais de DMA ont été effectués en traction avec des amplitudes de déformation de 1% (voir protocole au chapitre II). Les résultats, à 20°C, montrent que le facteur

d'amortissement augmente de 108% après 30h de vieillissement, et de 188% après 40h (Figure 164 – gauche). Le module de perte augmente de 31.5% après 30h de vieillissement, et de 76% après 40h (Figure 164 - droite) :

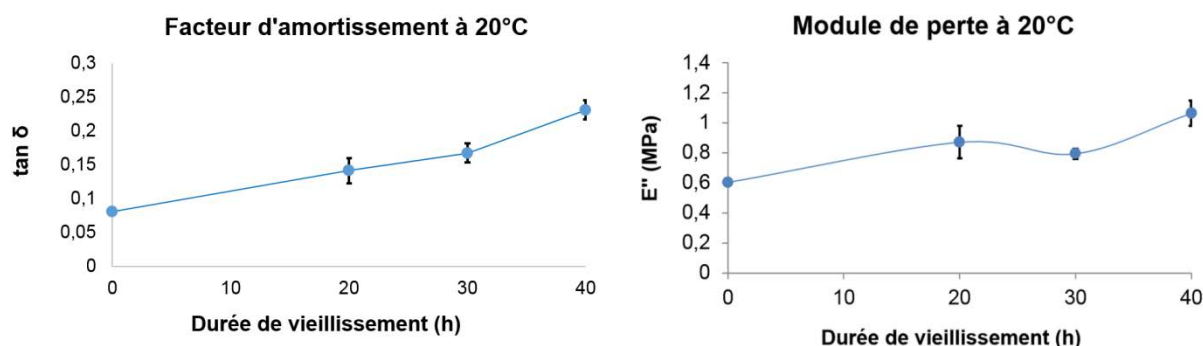


Figure 164 – Evolution au cours du vieillissement du facteur d'amortissement (à gauche) et du module de perte (à droite) du mélange 100 ATH mesurés par DMA à 20°C en traction à 1Hz - Moyennes et écarts-types sur 6 mesures

### 2.2.3 Interprétation des résultats liés à la dissipation

Cette augmentation du facteur d'amortissement et du module de perte permet de préciser les résultats de traction cyclique : à de faibles déformations (1%) les mesures de DMA indiquent que l'énergie dissipée par le mélange 100 ATH augmente au cours du vieillissement, alors qu'en grandes déformations (100% et 200%) les mesures de traction cycliques montrent une légère diminution, lors du vieillissement, de la quantité d'énergie dissipée.

D'après les études présentes dans la littérature, la dissipation d'énergie dans les élastomères chargés trouve son origine dans les frottements inter et intra moléculaires qui s'opèrent entre les chaînes [38] (qu'elles soient actives, pendantes ou bien libres en cas d'enchevêtrement) et entre la matrice et les charges.

Dans le cas du mélange 100 ATH, la prédominance de la scission de chaînes au cours du vieillissement a deux conséquences identifiées qui pourraient influencer la dissipation :

- une décroissance de la densité de chaînes actives
- une forte augmentation de la quantité de chaînes libres fortement polaires (d'après les mesures de spectroscopie infrarouge du chapitre IV), et peu enchevêtrées (d'après les analyses de chromatographie d'exclusion stérique du chapitre IV)

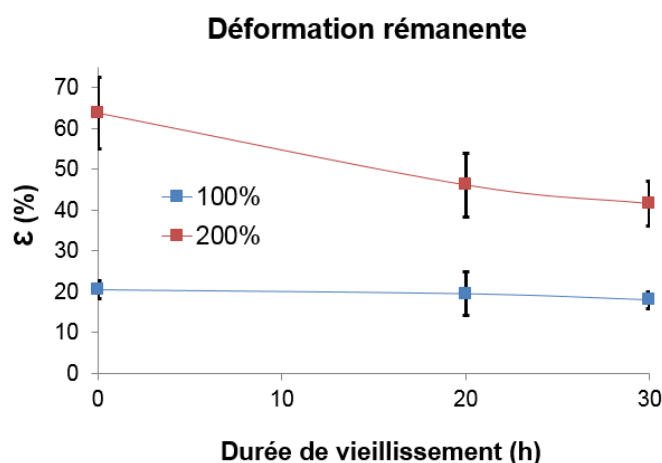
Compte tenu des niveaux de déformations appliqués fort différents, et de la divergence dans l'évolution des résultats, il est possible que les mécanismes à l'origine de la dissipation mesurée par DMA et par traction cyclique ne soient pas de même nature. Pour tenter d'interpréter ces résultats à partir des éléments ci-dessus, il a été mis en parallèle les différences d'échelles qu'il existe entre les deux principaux mécanismes de dissipation qui ont été identifiés dans le cas des élastomères chargés, qui sont les frottements visqueux entre chaînes, et ceux issues des interactions charges-matrice.

Dans le cas du mélange 100 ATH, il a été supposé que la dissipation provenant des frottements des chaînes du réseau et des chaînes libres se manifestent principalement à de faibles déformations. Elle ne serait alors mesurable qu'en DMA, et serait proportionnelle à la quantité de fraction soluble, ce que la forte augmentation simultanée du facteur d'amortissement/module de perte et de la fraction soluble semble indiquer.

Le second mécanisme de dissipation, provenant des interactions charges-matrice, serait identifiable à des niveaux de déformations plus élevés, à partir desquels s'opèrent l'orientation du réseau de chaînes et de charges dans la direction de sollicitation. Il a alors été supposé que la diminution de la dissipation mesurée en traction cyclique pourrait être expliquée par la diminution de la friction entre les charges et la matrice, justifiée par la diminution de la densité de chaînes actives. Une caractérisation plus poussée des interactions charges-matrice, et de leur évolution au cours du vieillissement, serait nécessaire pour confirmer ces résultats.

## 2.2.4 Déformation rémanente

Les mesures de traction cycliques ont de plus permis de mesurer l'évolution de la déformation rémanente au cours du vieillissement et montrer que celle-ci diminue (Figure 165) : de 12.2% après 30h de vieillissement lors de l'application d'une déformation de 100%, et diminue de 34.8% suite à une déformation de 200%.



**Figure 165 – Evolution au cours du vieillissement de la déformation rémanente du mélange 100 ATH, mesurée en traction cyclique – Courbe bleue : cycles de 100% de déformation – Courbe rouge : cycles de 200% de déformation - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures**

La déformation rémanente des élastomères chargés est supposée être la conséquence de l'alignement du réseau de chaînes principalement, mais également des charges, dans la direction de sollicitation à la suite de l'étirement de l'éprouvette.

Le phénomène de scission de chaînes se produisant dans le mélange 100 ATH semble engendrer des modifications majeures dans la structure du réseau, comme peut en témoigner l'importante quantité de la fraction soluble. En plus de provoquer une perte de raideur, il a été supposé que la diminution de la densité de réticulation a pour conséquence de diminuer la résistance au mouvement relatif des charges dans le réseau lors de la déformation du matériau, pouvant expliquer la diminution de la déformation rémanente.

Ceci mène à supposer qu'il se produit un affaiblissement des interactions charge-matrice, en accord avec la diminution de la dissipation en grandes déformations (provoquée par la friction entre les charges et la matrice), mesurée en traction cyclique.

Le fait que la décroissance de la déformation rémanente soit plus élevée à 200% de déformation qu'à 100%, se justifie en considérant que plus l'échantillon est déformé plus le phénomène d'alignement du réseau et les déplacements des charges sont importants, conduisant à ce que l'impact de la scission de chaînes soit plus prononcé.

## 2.3 Conclusion sur la résistance à la traction du mélange 100 ATH

Ces essais ont permis de montrer que la dégradation de la structure du mélange 100 ATH entraîne une perte de résistance à la traction : La rupture des chaînes conduit à une diminution de la densité de réticulation du réseau et à un affaiblissement des interactions charges-matrice, qui ont pour conséquences la perte de raideur en petites et grandes déformations, la diminution de la dissipation en grandes déformations et des déformations rémanentes. De plus, ce phénomène de scission de chaînes entraîne la formation d'une importante quantité de fraction soluble qui est l'origine d'une augmentation de la dissipation aux faibles déformations.

Enfin, malgré la diminution de la concentration de chaînes actives, la déformation à la rupture diminue, laissant supposer que le vieillissement entraîne la formation de défauts, témoignant d'une dégradation hétérogène.

La compréhension de la morphologie du réseau, des interactions charges-matrice et charges-charges, ou de l'influence de la fraction soluble, doivent être affinés par d'autres essais. Afin de compléter cette caractérisation, des mesures de fissuration ont été réalisées sur le mélange 100 ATH.

## 2.4 Résistance à la fissuration du mélange 100 ATH

L'étude du comportement mécanique a été complétée par des mesures de propagation de fissures, qui consistent à solliciter en traction cyclique et en traction monotone des éprouvettes *Pure-Shear* pré-entaillées (voir le protocole au chapitre II). Contrairement aux propriétés à la rupture issues des essais traction qui sont, comme cela a été supposé précédemment, en grande partie déterminées par la présence et/ou la formation de défauts de nature inconnue, les mesures de fissuration permettent d'étudier la réponse du matériau soumis à une sollicitation en présence d'un défaut contrôlé, ici une fissure, dont l'influence sur la rupture de l'échantillon est largement prédominante sur celle des éventuels autres défauts.

### 2.4.1 Fissuration cyclique

Les résultats de fissuration cyclique montrent que la résistance à la propagation de fissure diminue au cours du vieillissement.

*La vitesse de propagation par cycle a été représentée en fonction du taux de restitution d'énergie (Figure 166) et en fonction de la durée de vieillissement (Figure 167). Les données des deux graphiques sont identiques.*

Le tracé de la Figure 166 montre que pour un taux de restitution d'énergie donnée, la vitesse de propagation de fissure par cycle augmente très significativement au cours du vieillissement.

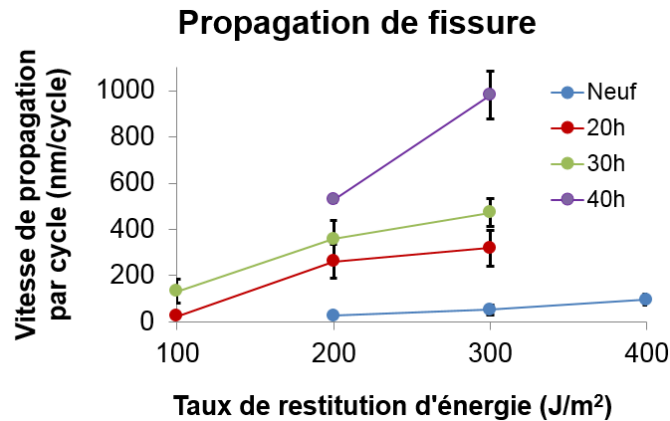


Figure 166 – Vitesse de propagation de fissure par cycle en fonction du taux de restitution d'énergie  $G$  du mélange 100 ATH – Eprouvettes PS sollicitées à 2Hz – Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

Le tracé de la Figure 167 montre que la vitesse de propagation de fissure par cycle augmente de :

- 1260% après 30h de vieillissement et de 1910% après 40h, pour un taux de restitution d'énergie égale à  $200 J.m^{-2}$ , soit plus d'un ordre de grandeur
- 810% après 30h et de 1780% après 40h, pour un taux de restitution d'énergie égale à  $300 J.m^{-2}$

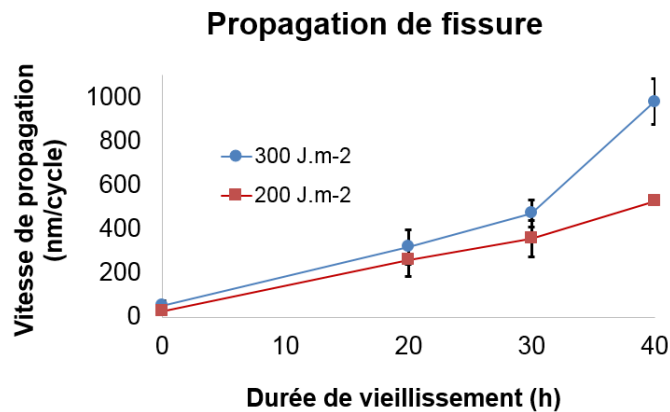


Figure 167 – Evolution au cours du vieillissement de la vitesse de propagation de fissure par cycle du mélange 100 ATH - Eprouvettes PS sollicitées à 2Hz – Courbe rouge :  $G = 200 J.m^{-2}$  – Courbe bleue :  $G = 300 J.m^{-2}$  - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

Ainsi donc, ces sollicitations cycliques à faibles déformations montrent une fragilisation considérable du matériau au cours du vieillissement.

## 2.4.2 Fissuration monotone

Les résultats de fissuration en traction monotone, réalisés à 50mm/min, montrent que la résistance à la propagation de fissure diminue faiblement au cours du vieillissement (Figure 168) : l'énergie nécessaire à la propagation de la fissure, i.e. le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$ , diminue de 14% après 40h de vieillissement.



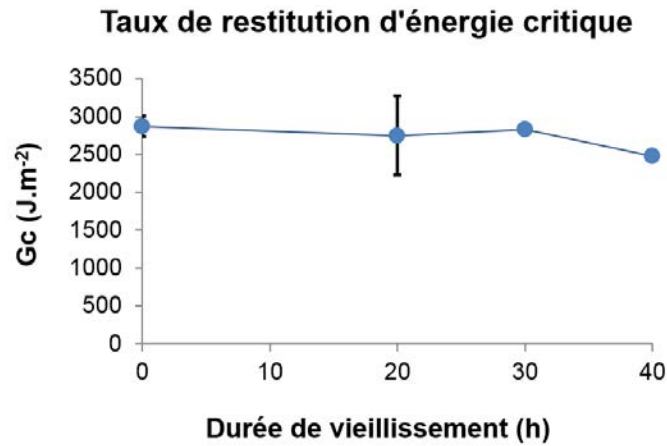


Figure 168 – Evolution au cours du vieillissement du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  du mélange 100 ATH – Eprouvettes PS sollicitées à 50mm/min - Moyennes et écarts-types sur 3 mesures

Des résultats de fissuration en traction monotone, réalisée à 50mm/min et à 5mm/min, ont montré une forte dépendance du taux de restitution d'énergie critique à la vitesse de sollicitation (Figure 169) : Alors que la diminution de  $G_c$  après 30h de vieillissement est négligeable à 50 mm/min (moins de 2%), elle est bien plus conséquente à 5 mm/min (environ 50%).

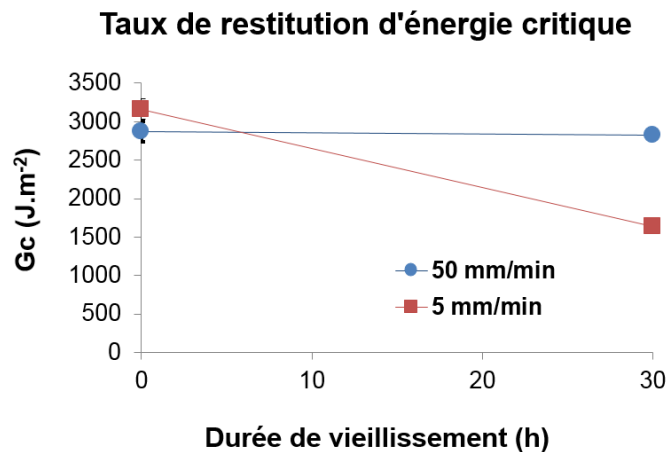


Figure 169 – Evolution au cours du vieillissement du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  du mélange 100 ATH – Eprouvettes PS sollicitées à 50mm/min (courbe bleue) et à 5mm/min (courbe rouge) - Moyennes et écarts-types sur 3 mesures

## 2.4.3 Interprétations des résultats de fissuration

### 2.4.3.1 Fissuration et dissipation

Les recherches bibliographiques rassemblées au chapitre I, portant sur la fissuration des élastomères, ont montré que la résistance à la propagation de fissure est proportionnelle à la capacité du matériau à dissiper de l'énergie en pointe de fissure [30, 33] : Lors d'essais cycliques à faible  $G$  cela se manifeste par le fait que plus la quantité d'énergie dissipée est importante moins la vitesse de propagation de fissure est élevée [32]. Et lors d'essais monotones, l'augmentation de la quantité d'énergie dissipée entraîne une augmentation de l'énergie nécessaire à la propagation catastrophique de la fissure à vitesse élevée, i.e. une augmentation du taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  [31, 34].

Ainsi donc, la perte de résistance à la fissuration du mélange 100 ATH proviendrait d'une façon générale d'une diminution de son comportement dissipatif. En considérant qu'en pointe de fissure, qui est la zone où la dissipation est maximale, les déformations sont élevées [25], ce constat est en accord avec les résultats d'essais cycliques précédents, qui ont montré que l'énergie dissipée, en grandes déformations, diminue au cours du vieillissement.

Cependant il y a une disproportion entre la faible diminution du taux de restitution d'énergie critique en monotone et la forte augmentation de la vitesse de propagation de fissure en cyclique. Pour comprendre cela il faut considérer l'effet du taux de restitution d'énergie appliqué : Du fait que durant les essais de fatigue il est appliqué de façon répétée un  $G$  faible (100 à 400 J.m<sup>-2</sup>), conduisant à des sollicitations de faibles amplitudes de déformation, c'est majoritairement la résistance à la rupture du réseau réticulé qui domine, par un mécanisme de type Lake et Thomas (non dépendant de la vitesse [53, 54]). Par contre lors des essais monotones, surtout lorsque la vitesse de traction est élevée, la valeur de  $G_c$  est principalement conditionnée par la dissipation viscoélastique. Cristiano et al [52] montrent l'effet de la vitesse et un exemple de la transition entre les deux régimes de rupture.

En effet les essais de fissuration monotones montrent une dépendance non négligeable de  $G_c$  à la vitesse de sollicitation, dans les échantillons vieillis 30h. La résistance à la fissuration étant liée à la capacité dissipative, il en a été déduit que cette dernière voit sa sensibilité à la vitesse de sollicitation augmenter au cours du vieillissement. Ainsi, il a été supposé qu'à vitesse de déformation équivalente, cette disproportion n'aurait pas été mesurée.

La réalisation d'essais de traction cycliques à 5mm/min auraient permis de confirmer cela, en montrant que la perte de capacité dissipative au cours du vieillissement est bien plus importante lorsque la vitesse de sollicitation est plus faible.

### 2.4.3.2 Origine structurale de la diminution de la résistance à la fissuration

Afin de déterminer l'origine structurale de la diminution de la résistance à la fissuration, il a été considéré des publications portant sur la fissuration des élastomères ne cristallisant pas sous contrainte, qui ont montré qu'une augmentation de la masse molaire entre nœuds de réticulation entraîne une augmentation de la résistance à la fissuration, lors d'essais monotones [34, 31] et lors d'essais cycliques [37, 44]. Le caractère dissipatif du matériau augmenterait alors avec la masse molaire entre nœuds de réticulation.

D'autre part, les articles portant sur l'impact du vieillissement sur la résistance à la fissuration d'élastomères ont montré qu'un phénomène prédominant de réticulation, impliquant une augmentation

de la densité de chaînes actives et une diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation, entraîne une diminution de la résistance à la fissuration [10, 36, 37].

Contrairement à ces études, la perte de résistance à la fissuration du mélange 100 ATH est la conséquence d'un vieillissement dont le phénomène prédominant est la scission de chaînes. Il a été montré précédemment que la diminution du comportement dissipatif en grandes déformations est la conséquence de la diminution de la densité de chaînes actives, et de l'affaiblissement des interactions charges-matrice. Il a donc été déduit, par extension, que la perte de résistance à la fissuration est la conséquence de ces deux phénomènes.

Cependant d'après [30, 31, 34, 35, 37, 44], la diminution des propriétés de fissuration est liée à une diminution de la masse molaire entre nœuds de réticulation. La théorie de Flory et l'extension de Kraus appliquées au mélange 100 ATH ont au contraire montré que la valeur moyenne de  $M_c$  augmente au cours du vieillissement. Comme cela avait été supposé pour justifier de la diminution de l'allongement à la rupture, il a été supposé qu'il se forme au cours du vieillissement une structure composée d'un réseau hétérogène, où des domaines fortement réticulés côtoient des zones fortement dégradées ou se concentrent les chaînes libres, dont la valeur moyenne de  $M_c$  n'est représentative ni de la distribution des longueurs de chaînes actives ni de leur répartition.

D'une manière similaire, Le Gac et al [45] supposent, en se basant sur les travaux de Llorent et al [46], qu'une diminution de la résistance à la fissuration pourrait provenir d'une augmentation au cours du vieillissement d'une population de chaînes actives courtes : non enchevêtrées, elles participent peu à la dissipation d'énergie, et ayant une capacité d'étirement plus limitée que des chaînes plus longues, elles entraîneraient la fissuration et la rupture du matériau de manière prématurée à partir d'une certaine concentration.

Cependant la caractérisation du mélange 100 ATH ne fournit aucune information sur la distribution de la longueur des chaînes actives. Une caractérisation plus poussée est donc nécessaire pour interpréter pleinement ces résultats.

Enfin, ces résultats de fissuration semblent également confirmer l'hypothèse justifiant la diminution de la déformation à la rupture par la formation de défauts : la diminution de la résistance à la fissuration montre que le mélange 100 ATH subit une perte de résistance aux efforts viscoélastiques générés par des déformations élevées, localisées en pointe de fissure, engendrant l'amorçage et la coalescence de défauts à l'origine de la rupture du matériau. Dans le cas des essais de fissuration, le défaut correspond à la fissure, alors que dans le cas des essais de traction monotones toutes hétérogénéités provoquant une concentration de contrainte peuvent être considérées comme un défaut. Ceci rejoint donc l'hypothèse d'un vieillissement entraînant la formation d'une structure hétérogène.

## 2.5 Conclusion

La caractérisation, par essais de traction et de fissuration, du mélange 100 ATH, a montré les conséquences de la rupture de chaînes sur le comportement mécanique, et a permis d'affiner la compréhension de l'évolution de la structure du mélange.

Cependant ces essais n'ont pas permis de définir l'influence que peut avoir une quantité de chaînes libres d'environ 30% sur la réponse mécanique. Ainsi donc, pour affiner cette caractérisation, les essais de traction monotone et de propagation de fissure ont été réalisés sur des échantillons dont la partie soluble a été extraites par solvant au préalable, afin de dissocier la contribution du réseau de

chaînes de l'influence de la fraction soluble. Plus exactement, pour dissocier la contribution de la diminution de la densité de chaînes actives de l'influence de l'augmentation de la fraction soluble.

### 3. Contribution du réseau et influence de la fraction soluble

#### Mélange 100 ATH

#### 3.1 Résistance à la traction du mélange 100 ATH

La comparaison des courbes de traction d'échantillons avec fraction soluble (courbes bleues) et sans fraction soluble (courbes rouges) après 20h, 30h et 40h de vieillissement montrent que le comportement mécanique est plus fragile après extraction (Figure 170) : les échantillons sans fraction soluble ont un module de traction supérieur, une déformation à la rupture plus faible, et les contraintes sont plus élevées pour un même niveau de déformation.

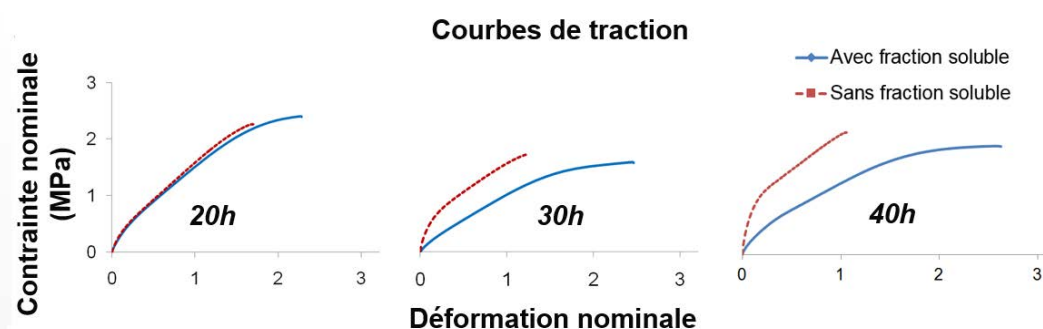


Figure 170 – Courbes de traction d'échantillons avec fraction soluble (bleues) et sans fraction soluble (rouges) neuf et vieillis

Ce raidissement du comportement a été supposé provenir du fait que l'extraction de la fraction soluble a deux conséquences principales sur le mélange :

- Une diminution de la proportion d'EPDM dans le mélange qui conduit à l'augmentation de la fraction de charge (Figure 171)
- Une augmentation de la densité de chaînes actives par unité de volume (Figure 172)

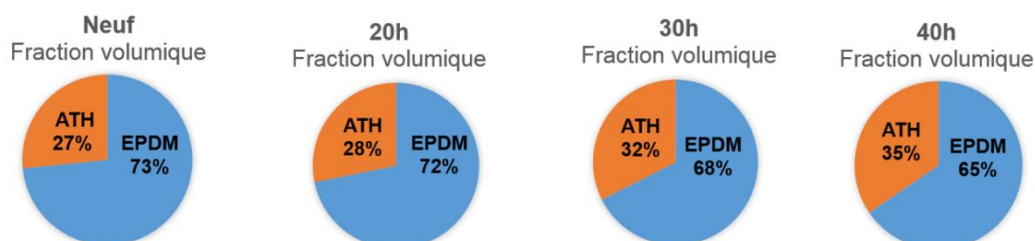


Figure 171 – Evolution de la répartition volumique moyenne entre les charges ATH et la matrice EPDM dans des échantillons neuf et vieillis du mélange 100 ATH dont la fraction soluble a été extraite

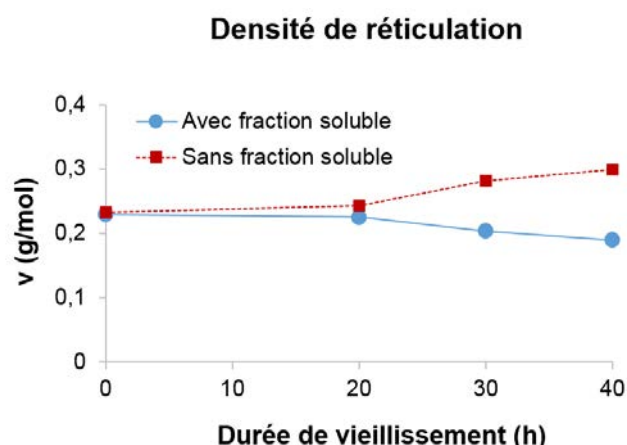


Figure 172 – Evolution au cours du vieillissement de la densité de chaînes actives du mélange 100 ATH déterminée par gonflement – Courbe bleue : mesurée sur des échantillons non extrait – Courbe rouge : calculée pour des échantillons extraits

De plus, l'augmentation au cours du vieillissement de la quantité de fraction soluble entraîne une accentuation de ce phénomène dans les échantillons les plus vieillis : Après extraction, la proportion volumique de charge augmente de 8 %, et la densité de chaînes actives augmente de 29 % entre un échantillon neuf et un échantillon vieilli 40h. Cela a pour conséquence d'entraîner une augmentation au cours du vieillissement du module de traction des échantillons sans fraction soluble, alors qu'avec fraction soluble le module diminue (Figure 173) : le module des échantillons sans fraction soluble augmente de 144% après 40h de vieillissement. Et le module des échantillons vieillis 40h est 290% plus élevé après extraction de la fraction soluble.

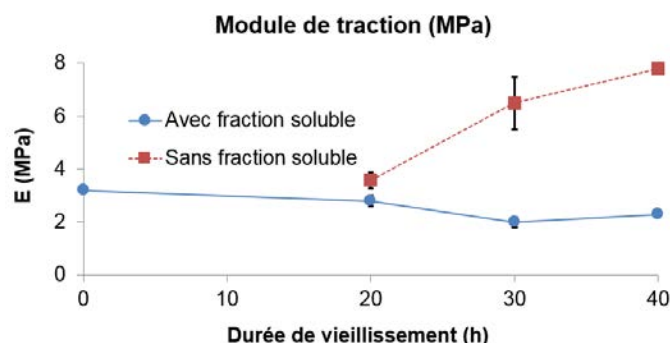


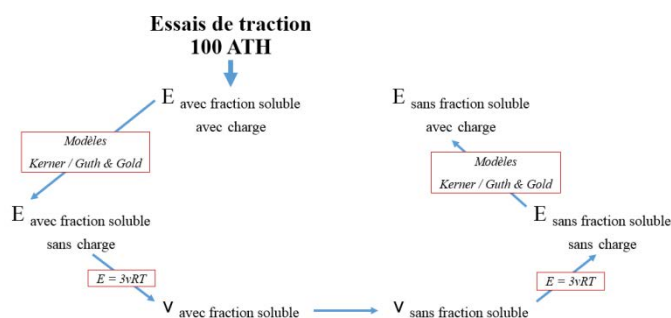
Figure 173 – Evolution du module de traction au cours du vieillissement d'échantillons avec fraction soluble (bleues) et sans fraction soluble (rouges) – Moyennes et écart-types sur 5 mesures

### 3.2 Modélisation du module de traction du mélange 100 ATH

Afin de confirmer ces hypothèses qui ont été faites pour expliquer ce raidissement après extraction, ces résultats ont été confrontés à des modèles théoriques, en modélisant l'effet, sur le module, de l'augmentation de la fraction volumique de charges ainsi que de l'augmentation de la concentration de chaînes actives qui se produit après extraction de la fraction soluble. L'approche utilisée a consisté à calculer la densité de chaînes actives après extraction de la fraction soluble, à partir des données provenant des essais de gonflement effectués sur le mélange 100 ATH, puis à l'utiliser pour déterminer le module de traction qu'aurait un mélange sans fraction soluble et sans charge, en utilisant les équations de Flory et *al* [2] reliant le module à la concentration de chaînes actives. Enfin les modèles de Kerner [48] et Guth & Gold [47] ont été appliqués pour estimer le module qu'aurait un

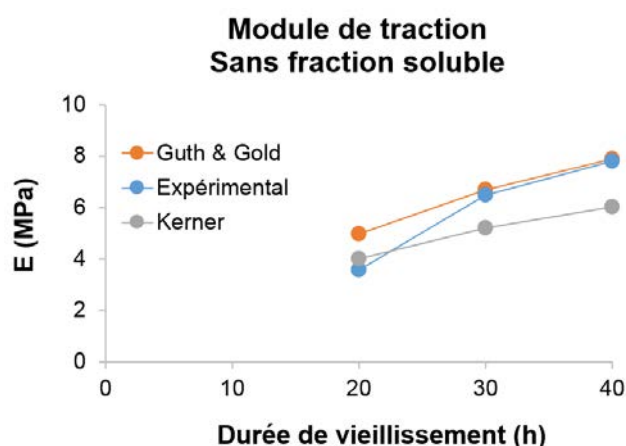
échantillon sans fraction soluble et contenant des fractions volumiques de charges identiques à celles présentes sur la Figure 171.

La Figure 174 schématise la démarche employée.



**Figure 174 – Schématisation de la démarche permettant de modéliser l'effet, sur le module de traction du mélange 100 ATH, de l'augmentation de la proportion de charges et de la densité de réticulation après extraction de la fraction soluble**

Les résultats de la modélisation sont relativement proches du module mesuré expérimentalement sur les échantillons sans fraction soluble (Figure 175) : les modèles de Kerner et Guth & Gold encadrent les valeurs expérimentales. Les résultats du modèle de Kerner ont un écart moyen de 14% avec les valeurs expérimentales, et les résultats du modèle de Guth & Gold ont un écart moyen de 18%.



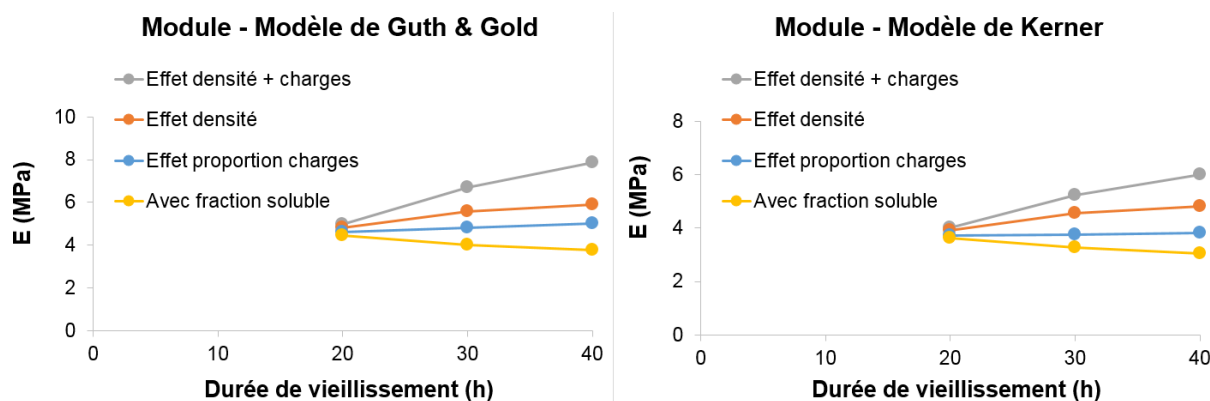
**Figure 175 – Evolution au cours du vieillissement du module de traction du mélange 100 ATH sans fraction soluble – Courbe bleue : Valeurs mesurées expérimentalement – Courbe orange : Valeurs estimées par le modèle de Guth & Gold – Courbe grise : Valeurs estimées par le modèle de Kerner**

Le fait que la modélisation parvienne à s'approcher des résultats expérimentaux semble confirmer l'hypothèse que le raidissement du mélange 100 ATH après extraction de la fraction soluble provient de l'augmentation de la fraction volumique de charges ainsi que de l'augmentation de la concentration de chaînes actives.

Afin d'essayer de quantifier l'influence respective sur le module de l'augmentation de la fraction de charge et de l'augmentation de la concentration de chaînes actives, leurs effets respectifs ont été séparés et décomposés en plusieurs calculs : Le module a été estimé à partir des mesures de gonflement effectuées sur le mélange 100 ATH, et l'effet des charges a été modélisé à partir du modèle de Guth & Gold et de Kerner. La Figure 176 rassemble les valeurs du module d'un mélange contenant sa fraction soluble (en jaune), du module d'un mélange sans fraction soluble dont l'effet de l'augmentation de la proportion de charges est considéré (en bleu), du module d'un mélange sans

fraction soluble dont l'effet de l'augmentation de la densité de chaînes actives est considéré (en orange) et du module d'un mélange sans fraction soluble dont les deux effets sont pris en considération (en gris).

Les deux modèles montrent que l'effet de l'augmentation de la densité de chaînes actives entraîne une augmentation de 58% par rapport au module avec fraction soluble, après 40h de vieillissement. Et l'effet de l'augmentation de la proportion de charges entraîne une augmentation de 33% avec le modèle Guth & Gold et de 25% avec le modèle de Kerner par rapport au module avec fraction soluble, après 40h de vieillissement.



**Figure 176 - Evolution au cours du vieillissement du module calculé à partir des mesures de gonflement du mélange 100 ATH – A gauche : Prise en compte des charges par le modèle de Guth & Gold – A droite : Prise en compte des charges par le modèle de Kerner – Courbe jaune : Mélange chargé avec fraction soluble – Courbe bleue : effet de l'augmentation de la proportion de charges après extraction de la fraction soluble – Courbe orange : effet de l'augmentation de la densité de réticulation après extraction de la fraction soluble – Courbe grise : effet de l'augmentation de la proportion de charges et de la densité de réticulation après extraction de la fraction soluble**

D'après ces estimations, le raidissement du mélange 100 ATH après extraction de la fraction soluble proviendrait en grande partie de l'augmentation de la densité de chaînes élastiques (à l'origine d'environ 81% de l'augmentation du module), alors que l'augmentation de 8% volumique de la proportion de charges après 40h de vieillissement serait secondaire (en étant à l'origine d'environ 29% de l'augmentation du module).

Cependant, à partir de résultats de traction, provenant de [1], effectués sur un EPDM à la composition proche de la gomme utilisée dans la présente étude, il a pu être comparé l'impact de l'augmentation de la fraction de charges sur le module de traction sans avoir recours à des modèles. Afin de s'affranchir dans cette comparaison de la différence de raideur qu'il existe entre les deux matrices EPDM réticulées (le module sans charge de [1] étant de 2.8MPa, alors que le module du mélange EPDM de la présente étude est de 1.4 MPa), il a été représenté sur la Figure 177 le rapport du module chargé sur le module non chargé.

La comparaison de ces deux mélanges montre qu'une augmentation de 8% volumique de charges entraîne une augmentation du module de 98%.

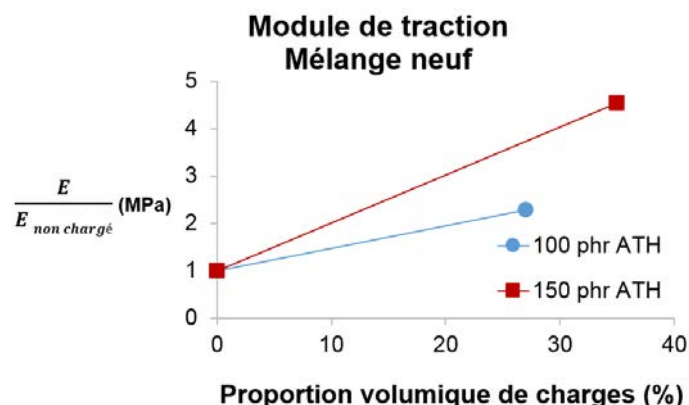


Figure 177 – Module de traction en fonction de la proportion de charges – Courbe bleue : Mélange 100 ATH (27% volumique de charges) – Courbe rouge : Mélange composé d’un EPDM et de 35% volumique de charges ATH [17]

Bien que cette comparaison soit effectuée sur des mélanges non vieillis, dont les matrices EPDM ne sont pas exactement identiques, l’augmentation de la proportion de charges a un effet non négligeable sur le module. Et même si celui-ci semble être inférieur à l’influence de la concentration de chaînes élastiques après extraction de la fraction soluble, d’après les modélisations précédentes, il masque en partie la contribution du réseau de chaînes et l’influence de la grande quantité de fraction soluble sur l’évolution du comportement mécanique du mélange 100 ATH au cours du vieillissement.

Or l’objectif initial d’effectuer des essais de traction sur des échantillons sans fraction soluble était de dissocier la contribution du réseau de chaînes de l’influence de la fraction soluble sur le comportement mécanique. Donc pour tenter d’affiner la compréhension de l’évolution de la structure du matériau au cours du vieillissement, en s’affranchissant de l’influence de la proportion de charges, les mêmes essais de traction, avec et sans fraction soluble, ont été réalisés sur des échantillons du mélange non chargé (EPDM) vieillis 30h.

### 3.3 Résistance à la traction du mélange non chargé (EPDM)

Comme cela a été montré dans le chapitre IV, même en l’absence des charges le vieillissement thermique de l’EPDM de l’étude entraîne une prédominance du phénomène de scission de chaînes : les mesures de gonflement effectuées sur le mélange EPDM montrent une augmentation du taux de gonflement (d’environ 35%) et la formation de 20% massique de fraction soluble (Figure 178) après 30h de vieillissement.



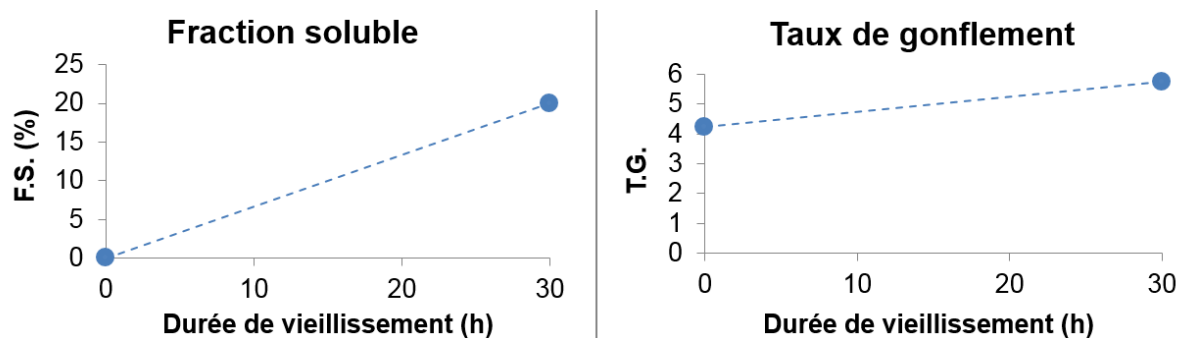


Figure 178 - Evolution de la fraction soluble (à gauche) et du taux de gonflement (à droite) au cours du vieillissement d'échantillons d'EPDM non chargés - Moyennes et écarts-types sur 5 mesures

Les résultats d'essais de traction du mélange non chargé vieilli 30h, avec fraction soluble (courbe bleue) et sans fraction soluble (courbe rouge) montrent que le comportement mécanique est légèrement plus fragile après extraction (Figure 179) : les échantillons sans fraction soluble ont un module de traction supérieur, une déformation à la rupture plus faible et les contraintes sont plus élevées pour un même niveau de déformation.

Comme dans le cas du mélange 100 ATH, ce raidissement du comportement mécanique est supposé provenir de l'augmentation de la concentration de chaînes actives par unité de volume après extraction de la fraction soluble.

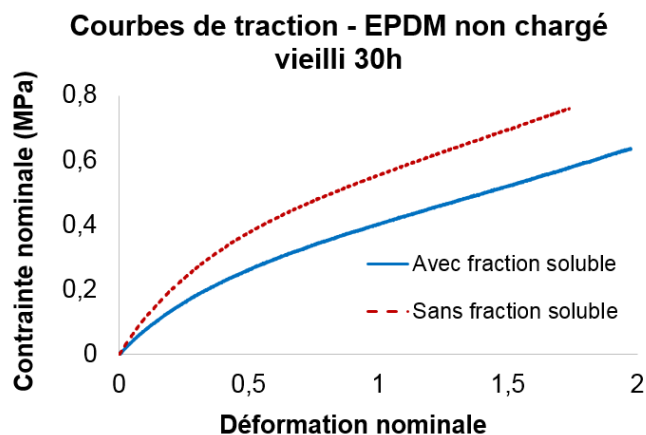


Figure 179 – Courbes de traction d'échantillons d'EPDM non chargés, vieillis 30h, avec fraction soluble (bleue) et sans fraction soluble (rouge)

La comparaison des modules de traction révèle qu'avec fraction soluble, le module de traction de L'EPDM diminue de 44% après 30h de vieillissement alors que sans fraction soluble le module de traction diminue de 16% (Figure 180).

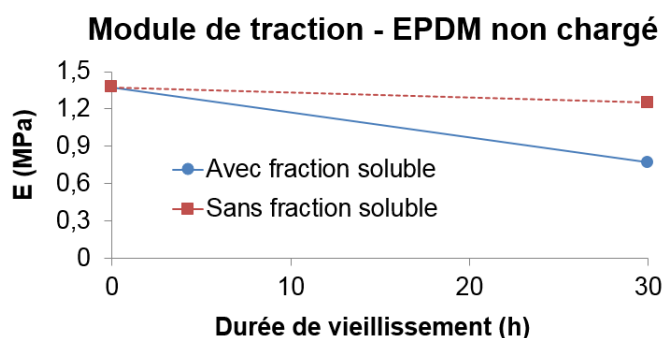


Figure 180 - Evolution du module de traction au cours du vieillissement d'échantillons d'EPDM non chargés avec fraction soluble (bleues) et sans fraction soluble (rouges)

Les résultats montrent que la réduction de la densité de chaînes actives au cours du vieillissement entraîne une diminution de la raideur du réseau de 16% (EPDM sans fraction soluble), à laquelle s'ajoute une diminution de 28% due à la présence de la fraction soluble, dont l'accumulation dans le matériau dilue la densité de chaînes élastiques par unité de volume. Ces deux phénomènes combinés (dans l'EPDM contenant sa fraction soluble) mènent à une décroissance totale du module de traction de 44% (16% + 28%).

Contrairement au mélange 100 ATH, où l'augmentation de la proportion de charges et l'augmentation de la concentration de chaînes actives par unité de volume, suite à l'extraction de la fraction soluble, entraînait une augmentation du module au cours du vieillissement, le module de l'EPDM non chargé sans fraction soluble décroît après 30h de vieillissement. Sa décroissance est bien plus faible que dans les échantillons contenant environ 20% de fraction soluble, ce qui est supposé provenir de la densité de chaînes actives plus élevée après extraction.

Ce constat mène à considérer que l'influence de la proportion de charges, après extraction, n'est peut-être pas aussi secondaire que les modélisations précédentes l'avaient quantifiée, comparativement à l'influence de l'augmentation de la densité de chaînes actives : après extraction le module du mélange 100 ATH augmente de 100% après 30h de vieillissement, alors qu'il décroît de 14% dans l'EPDM non chargé. Ce résultat confirme l'influence non négligeable de la proportion de charges sur le module, que la comparaison de la Figure 177 avait soulignée.

Bien qu'il a été montré dans le chapitre IV que la présence des charges ATH entraîne une diminution plus importante du module au cours du vieillissement, la comparaison reste valable : une dégradation du mélange non chargé équivalente à celle du mélange 100 ATH aurait fourni des résultats ayant une tendance similaire, mais avec des variations de valeurs encore plus importantes.

### 3.4 Modélisation du module de traction du mélange non chargé (EPDM)

Comme précédemment, afin d'évaluer la pertinence de l'hypothèse justifiant la différence de module après extraction par une augmentation de la densité de chaînes actives, ces résultats ont été confrontés à des calculs effectués à partir de la théorie de Flory et *al* [2], permettant de relier le module à la concentration de chaînes actives : A partir du module de traction, mesuré expérimentalement, des échantillons vieillis 30h contenant leur fraction soluble il a été estimé le module sans fraction soluble, en considérant l'effet de l'augmentation de la densité de chaînes actives qu'induit l'extraction de la

partie soluble. Et, à l'inverse, à partir du module de traction, mesuré expérimentalement, des échantillons vieillis 30h sans fraction soluble, il a été estimé le module avec fraction soluble, en considérant la diminution de la densité de chaînes actives qu'induit la présence de la fraction soluble. La Figure 181 schématise la démarche et rassemble les résultats obtenus.

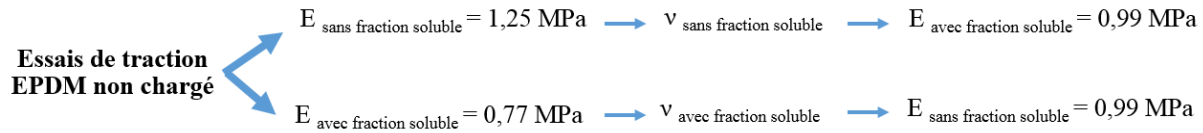


Figure 181 - Schématisation de la démarche permettant de modéliser l'effet, sur le module de traction de l'EPDM non chargé, de l'augmentation de la densité de réticulation après extraction de la fraction soluble

Les résultats de la modélisation sont tracés avec les mesures expérimentales sur la Figure 182. L'estimation du module avec fraction soluble est plus élevée de 28% que la valeur mesurée. Et l'estimation du module sans fraction soluble est plus faible de 21% que la valeur mesurée.

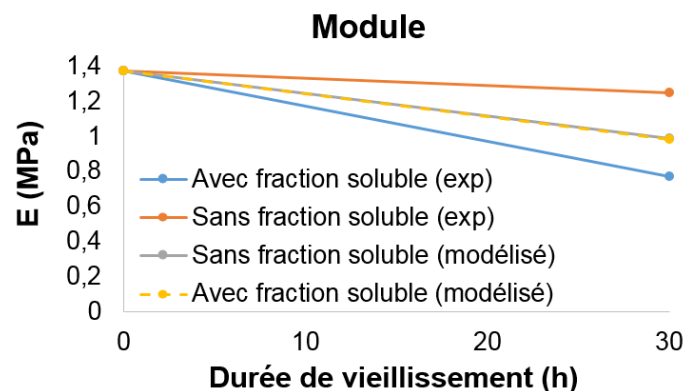


Figure 182 – Evolution au cours du vieillissement du module de traction de l'EPDM non chargé - Courbe bleue : valeurs expérimentales avec fraction soluble – Courbe orange : valeurs expérimentales sans fraction soluble – Courbe grise : Valeurs estimées sans fraction soluble – Courbe jaune : Valeurs estimées avec fraction soluble

Les résultats mènent à considérer que soit les écarts entre les valeurs calculées et celles mesurées proviennent exclusivement des hypothèses sur lesquelles sont basées les équations de Flory et *al* [2], soit que l'augmentation de la densité de chaînes actives après extraction n'est pas le seul phénomène à influencer le module. Le fait que les deux approches fournissent quasiment le même résultat, mène plutôt à considérer la seconde possibilité. L'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats calculés laisse supposer qu'un effet supplémentaire, s'ajoutant à la variation de la densité de chaînes actives, influencerait l'évolution du module de traction : la présence d'une grande quantité de fraction soluble entraîne une diminution du module au cours du vieillissement, qui ne serait pas seulement due à la dilution du réseau. Les essais réalisés jusqu'à présent, et les résultats provenant de la littérature, n'ont pas permis d'évaluer suffisamment l'influence d'une quantité considérable de chaînes libres sur le comportement mécanique. Seules les mesures de DMA ont permis de supposer que les chaînes libres contribuaient à augmenter la dissipation d'énergie. Une étude plus poussée sur le sujet semble être nécessaire pour pleinement expliquer les résultats obtenus. Par exemple la vitesse de relaxation dépendant de la longueur des chaînes, la réalisation d'essais, monotones ou cycliques, à différentes vitesses permettraient d'affiner la connaissance de la distribution des chaînes actives et des chaînes, pendantes et libres, enchevêtrées.

### 3.5 Conclusion sur la contribution du réseau et influence de la fraction soluble sur la résistance à la traction

La réalisation d'essais effectués sur des échantillons sans fraction soluble a permis de montrer que la diminution de la densité de chaînes actives, qui est la cause principale de la diminution des propriétés de traction, est la conséquence de la rupture des chaînes mais aussi de la dilution du réseau par une quantité considérable de fraction soluble, agissant sur le comportement mécanique comme le ferait un solvant.

Ces essais n'ont toutefois pas permis de justifier le fait que le module du mélange 100 ATH devienne constant entre 30h et 40h. Il a été supposé par [12] que cela pourrait être la conséquence d'une augmentation des interactions entre les charges et la matrice. Cependant, la diminution de la dissipation en grandes déformations et des déformations rémanentes, semblent indiquer au contraire qu'il se produit un affaiblissement des interactions charges-matrice.

D'autre part, ces essais de traction sans fraction soluble n'ont pas permis de mieux comprendre le fait que la déformation à la rupture devienne plus ou moins constante entre 20h et 40h. Il a été supposé par [49] qu'une décohésion entre la matrice et les charges, suite à de la scission de chaînes, pourrait expliquer que la déformation à la rupture cesse de décroître. Cependant, dans le cas du mélange 100 ATH, si un phénomène de décohésion était à l'origine de cette évolution, celle-ci aurait été également mesurée dans les échantillons sans fraction soluble, en supposant que les chaînes libres ne participent en rien aux interactions existant entre les charges et le réseau de chaînes actives. Or la déformation à la rupture des échantillons sans fraction soluble continue de décroître entre 20h et 40h (Figure 183), ne permettant pas de considérer cette hypothèse comme directement applicable au mélange 100 ATH.

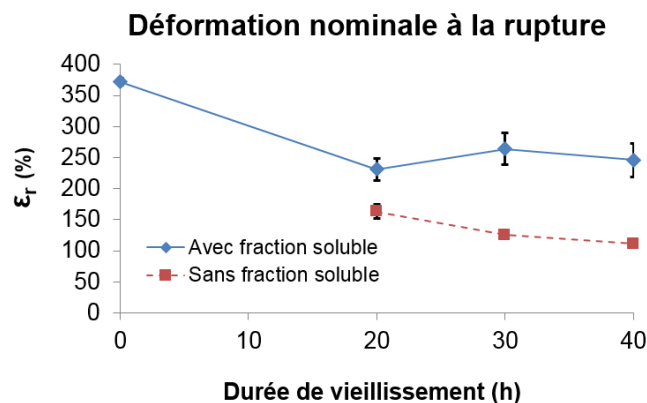


Figure 183 - Evolution au cours du vieillissement de la déformation à la rupture du mélange 100 ATH – Courbe bleue : Avec fraction soluble – Courbe rouge : Sans fraction soluble

A défaut de résultats probants permettant d'expliquer pourquoi la déformation à la rupture cesse de décroître à partir de 20h, l'hypothèse la plus probable retenue consiste à considérer que la concentration de chaînes actives atteint à partir de 20h une valeur suffisamment basse pour provoquer un assouplissement du comportement et conduire à ce que la rupture se produise à des elongations plus élevées. Cette hypothèse se base sur le fait que la diminution de la densité de réticulation entraîne une augmentation de l'allongement à la rupture intrinsèque du réseau ([34], [42]). Il y aurait donc une concurrence entre la diminution de la densité de réticulation et la formation d'hétérogénéités et de défauts dans le réseau, à l'origine de concentration de contraintes et de la rupture prématurée.

Le fait que la déformation à la rupture devienne constante simultanément avec la forte augmentation de la fraction soluble, qui participe à la diminution de la concentration de chaînes actives par dilution, confirme l'hypothèse que cette stagnation de l'elongation à la rupture se produit lorsque la densité de réticulation atteint une certaine valeur.

A l'inverse, le fait que cette concurrence ne se manifeste pas dans les résultats des échantillons sans fraction soluble pourrait provenir du fait que la concentration par unité de volume de chaînes actives est plus élevée après l'extraction des chaînes libres : l'influence des défauts et des hétérogénéités prédominerait dans ce cas sur l'effet de la diminution de la densité de chaînes actives dans l'évolution de la déformation à la rupture.

Afin de compléter cette étude de la contribution du réseau de chaînes et de l'influence de la fraction soluble sur le comportement mécanique, des essais de fissuration cyclique ont été réalisés sur des échantillons du mélange non chargé (EPDM) vieillis 30h, avec et sans fraction soluble.

### 3.6 Résistance à la fissuration du mélange non chargé (EPDM)

Des mesures de propagation de fissure ont été effectuées sur des échantillons du mélange non chargés, neufs et vieillis 30h, avec et sans fraction soluble (Figure 184). Les résultats montrent que, pour un même  $G$  appliqué, la résistance à la fissuration est plus faible après 30h de vieillissement. Et la perte de résistance à la fissuration est moins importante (de 60%) après extraction de la fraction soluble.

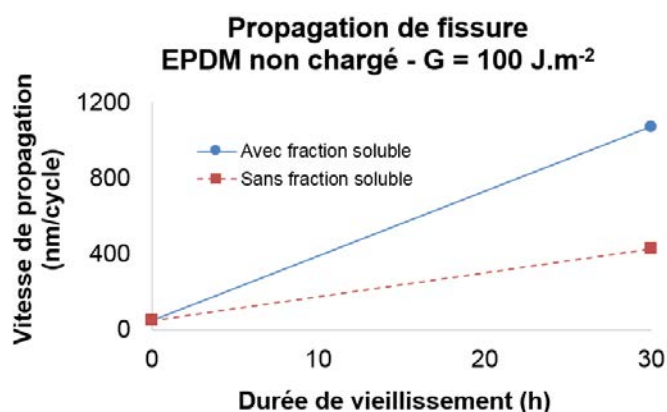


Figure 184 – Evolution après 30h de vieillissement de la vitesse de propagation de fissure par cycle de l'EPDM non chargés, soumis un taux de restitution d'énergie de  $100 \text{ J.m}^{-2}$  – Courbe bleue : Avec fraction soluble – Courbe rouge : Sans fraction soluble

La comparaison entre les échantillons neufs et les échantillons vieillis 30h dont la fraction soluble a été extraite, permet de constater, sans l'effet des charges et de la fraction soluble, que la diminution de la densité de chaînes actives entraîne une perte de résistance à la fissuration. La dissipation d'énergie en pointe de fissure diminue donc au cours du vieillissement, laissant supposer que la capacité dissipative

du réseau lorsqu'il est soumis à de grandes déformations diminue, sans l'influence des charges et de la fraction soluble.

Cette diminution de la résistance à la fissuration avec la concentration de chaînes actives a été modélisée par Lake et Thomas [55], en exprimant la valeur seuil du taux de restitution d'énergie à partir duquel la fissure se propage en fatigue  $G_0$ , proportionnellement à la densité de chaînes actives.

Ce constat se retrouve également dans le fait que la résistance à la fissuration des échantillons vieillis 30h est plus faible avec fraction soluble : le retrait de la fraction soluble, qui a pour conséquence d'augmenter la concentration de chaînes élastique par unité de volume, entraîne une augmentation résistance à la fissuration.

## 4. Conclusion sur le comportement mécanique Mélange 100 ATH

---

A partir de ces résultats il apparaît que le vieillissement thermique conduit à une perte des propriétés mécaniques, induite par une réorganisation majeure de la structure du matériau à l'échelle macromoléculaire. Les essais de traction ont montré une diminution du comportement dissipatif aux grandes déformations, de la raideur et des propriétés à la rupture. Les essais de fissuration ont montré une diminution de la résistance à la propagation d'un défaut au cours du vieillissement.

La caractérisation a permis d'établir que cette dégradation est la conséquence de la prédominance de la scission de chaînes durant le vieillissement. L'évolution des propriétés mécaniques a ainsi été expliquée principalement par la diminution de la densité moyenne de réticulation, l'affaiblissement des interactions charges-matrice, combinée à une diminution de l'extensibilité liée à une structure devenant de plus en plus hétérogène. De plus l'importante quantité de fraction soluble s'est avérée, en plus de participer à la diminution de la concentration de chaînes actives par dilution, contribuer au comportement dissipatif et à la perte de raideur.

Des résultats d'essais de traction, en annexe de ce chapitre, laissent supposer que l'évolution de la résistance à la traction est indépendante de la température de vieillissement.

Comme dans les chapitres précédents, il a été considéré l'influence que peuvent avoir les charges et le traitement de surface sur l'évolution de la résistance à la traction au cours du vieillissement, en comparant les résultats des cinq mélanges de l'étude.

## 5. Effet de la quantité de charges et du traitement de surface sur la résistance à la traction

---

L'étude de l'influence des charges sur l'évolution du comportement mécanique s'est faite à partir des résultats de traction, en comparant la déformation à la rupture, la contrainte à la rupture et l'énergie de rupture des cinq mélanges. Pour chacun de ces trois paramètres, il a été considéré la variation de valeur entre l'état neuf et après 30h de vieillissement. Cela permet de s'affranchir des faibles différences qui existent initialement entre les mélanges, afin de pouvoir comparer seulement l'évolution entre l'état neuf et l'état vieilli.

## 5.1 Déformation à la rupture

Les résultats montrent que la diminution de la déformation à la rupture, après 30h de vieillissement, est similaire pour les cinq mélanges de l'étude, indépendamment de la quantité de charges ou de la présence du traitement de surface (Figure 185).

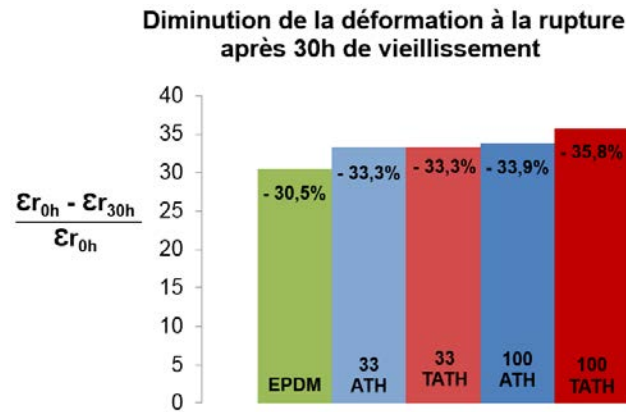


Figure 185 - Diminution de la déformation à la rupture après 30h de vieillissement

## 5.2 Contrainte à la rupture

Les résultats montrent que la diminution de la contrainte à la rupture, après 30h de vieillissement, est plus importante dans les mélanges chargés que dans le mélange non chargé, et est plus importante dans les mélanges contenant des charges traitées (Figure 186).

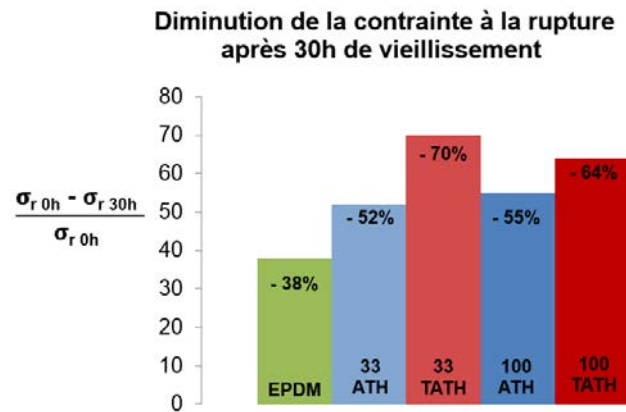


Figure 186 - Diminution de la contrainte à la rupture après 30h de vieillissement

## 5.3 Energie de rupture

Les résultats montrent que la diminution de la contrainte à la rupture, après 30h de vieillissement, est plus importante dans les mélanges chargés que dans le mélange non chargé, et est plus importante dans les mélanges contenant des charges traitées (Figure 187).

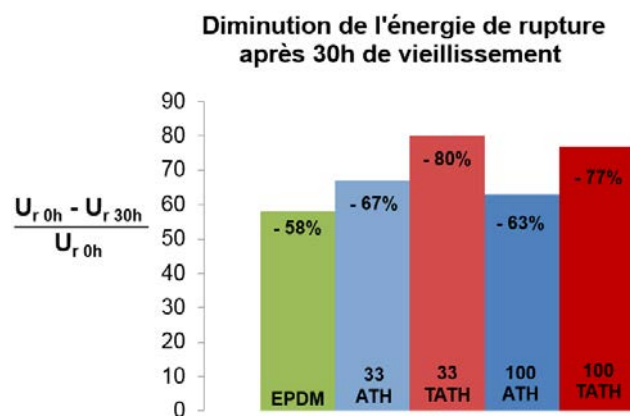


Figure 187 - Diminution de l'énergie de rupture après 30h de vieillissement

## 5.4 Conclusion sur l'effet de la quantité de charges

Ces résultats semblent indiquer que la dégradation de la résistance à la traction est plus importante en présence de charges : La décroissance de la contrainte à la rupture et de l'énergie de rupture sont plus importante au cours du vieillissement dans les mélanges chargés que dans l'EPDM. La même évolution a été mesurée pour le module de traction au chapitre précédent, ainsi que pour le taux de gonflement et la fraction soluble. Les mesures de traction et de gonflement de [49, 12], effectuées sur un EPDM relativement proche comprenant des charges ATH, ont menés au même constat. Ceci a été justifié par [50, 51] comme provenant du fait que le vieillissement des charges ATH entraînerait la formation de radicaux à l'origine de l'oxydation et de la dégradation supplémentaire des propriétés du mélange. Ces radicaux, situés à la surface des charges, entraîneraient une dégradation de l'interface charge-matrice.

Il pourrait également être considéré le fait que la conductivité thermique des charges est beaucoup plus élevée que celle de l'EPDM ( $237 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , et  $0.38 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour l'EPDM), conduisant à ce que la présence des charges entraîne une meilleure diffusion de la chaleur dans les échantillons, en particulier à leur interface où les chaînes du réseau sont en contact direct avec la surface des charges. Il a alors été émis l'hypothèse que cela pourrait provoquer une dégradation plus rapide de l'EPDM, comparé à un mélange non chargé dans lequel la conduction de la chaleur ne se fait qu'au point de contact entre les chaînes (nœuds de réticulation ou enchevêtrements)

Toutefois ces deux explications impliquent que la proportion de charges devrait influencer sur la dégradation des mélanges, ce que les résultats ne montrent pas.

De plus cette perte de raideur plus importante dans les mélanges chargés, ne se retrouve pas dans la déformation à la rupture, dont la décroissance est similaire pour tous les mélanges. Les résultats de [25] montrent la même tendance.



## 5.5 Conclusion sur l'effet du traitement de surface

Ces résultats montrent que la dégradation de la résistance à la traction est plus importante dans les mélanges contenant des charges traitées : La décroissance de la contrainte à la rupture et de l'énergie de rupture sont plus importantes au cours du vieillissement dans les mélanges TATH.

Ceci mène à supposer, en considérant la formation de radicaux à la surface des charges catalysant l'oxydation [49, 50, 51], que le vieillissement thermique entraîne une dégradation de l'agent de couplage permettant la formation de liaisons entre la surface des charges traitées et les chaînes du réseau, ou bien à une dégradation des liaisons elles-mêmes, ce qui pourrait expliquer la diminution plus importante des propriétés mesurées dans les mélanges contenant des charges traitées.

Cependant cette perte de raideur plus importante dans les mélanges contenant des charges traitées, ne se retrouve pas dans la déformation à la rupture, dont la décroissance est similaire pour tous les mélanges. Les résultats de [12] montrent la même tendance. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que le traitement de surface n'influence que peu l'élongation à la rupture des mélanges, comme la comparaison des résultats de traction entre les mélanges à l'état neuf a pu le montrer (chapitre II), à l'exception du mélange 100 TATH. Cette exception avait été justifiée par les contraintes élevées présentes dans le mélange 100 TATH. Toutefois, après 30h de vieillissement, la diminution de la contrainte à la rupture du mélange 100 TATH fait partie des plus importantes, ce qui pourrait expliquer que la diminution de la déformation à la rupture soit équivalente à celle des autres mélanges.

## 6. Références

---

1. De Almeida A., Propriétés mécaniques et dégradation des élastomères EPDM chargés ATH, Thèse, 2014
2. Flory P., Rehner J., Statistical mechanics of cross-linked polymer networks, The Journal of Chemical Physics, vol. 11, p. 521-521, 1943
3. Gent A. N., Engineering with rubber, Hanser, 2012
4. Celette N., Stevenson I. Davenas J., David L., Vigier G., Relaxation Behaviour of Radiochemically Aged EPDM Elastomers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 185, p. 305 – 310, 2001
5. Celette N., Stevenson I. Davenas J., David L., Vigier G., Relaxation Behaviour of Radiochemically Aged EPDM Elastomers, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 185, p. 305 – 310, 2001
6. Mendes L.C., Rufino E. S. Filipe O. C. de Paula, Torres Jr. A. C., Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City, Polymer Degradation and Stability, vol.79(3), 371-383, 2003
7. Klüppel M., Schuster R.H., Heinrich G. Structure and properties of reinforcing fractal filler networks in elastomers, Rubber chemistry and technology, 70, 2, p. 243-255, 1997
8. Gabrielle B., Etude du renforcement et de la résistance à la propagation d'entaille dans les élastomères renforcés, Thèse, 2010
9. Hamed G.R., Rattanasom N., Effect of Crosslink Density on Cut Growth in Gum Natural Rubber Vulcanizates, Rubber chemistry and technology, 75(2), p. 323-332, 2002
10. Ben Hassine M., Modélisation du vieillissement thermique et mécanique d'une protection externe en EPDM de jonctions rétractables à froid, Thèse, 2013

11. Smith T.L., Magnusson A. B., Diisocyanate-linked polymers. III. Relationships between the composition and ultimate tensile properties of some polyurethane elastomers, *Journal of Applied Polymer Science*, 5(14), p. 218-232, 1961
12. Shabani A., Vieillissement thermique et radiochimique de matrices EPDM pures et charges d'ATH : Mise au point de relations structure/propriétés, Thèse, 2013
13. Assink R.A., Gillen K. T., Sanderson B., Monitoring the degradation of a thermally aged EPDM terpolymère by H NMR relaxation measurements of solvent swelled samples, *Polymer* 43, 2002
14. Celina M., Wise J., Ottesen D.K., Gillen K.T., Clough R.L., Oxidation profiles of thermally aged nitrile rubber, *Polymer Degradation and Stability*, 1998
15. Clavreul R, Evolution of ethylene propylene copolymers properties during ageing, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 1997
16. Gillen K. T., Berstein R., Clough R. L., Celina M., Lifetime predictions for semi-crystalline cable insulation materials: I. Mechanical properties and oxygen consumption measurements on EPR materials, *Polymer Degradation and Stability*, 91(9), p. 2146-2156, 2006
17. Planes E., Chazeau L., Vigier G., Chenal J. M., Stuhldreier T., Crystalline microstructure and mechanical properties of crosslinked EPDM aged under gamma irradiation, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 48(2), p. 97-105, 2010
18. Planes E., Chazeau L., Vigier G., Fournier J., Stevenson-Royaud I., Influence of fillers on mechanical properties of ATH filled EPDM during ageing by gamma irradiation, *Polymer Degradation and Stability*, Elsevier, 95 (6), p. 1029-1038, 2010
19. Ito M., Degradation of elastomers by heat and/or radiation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 265, 2007
20. Delor F., Barrois-Oudin N., Duteurtre X., Cardinet C., Lemaire J., Lacoste J., Oxidation of rubbers analysed by HATR/IR spectroscopy, *Polymer Degradation and Stability*, 1998
21. Zhang J., Yao Y-Z, Li L., Zhou N-L., Huang Y-X., Ma Z-M., Shen J., Thermooxidative aging and kinetics of the thermooxidative degradation of EPDM terpolymer-graft Maleic anhydride/Calcium carbonate composites, *Journal of applied polymer science* 103, 2007
22. Ekelund M., Fantoni P.F., Gedde U.W., thermal ageing assessment of EPDM-chlorosulfonated polyethylene insulated cables using line resonance analysis (LIRA), *Polymer Testing* 30, 2011
23. Hsu Y.T., Chang-Liao K.S., Wang T.K., Kuo C.T., Correlation between mechanical and electrical properties for assessing the degradation of ethylene propylene rubber cables used in nuclear power plant. *Polymer Degradation and Stability* 92, 2007
24. Gent A. N., *Fracture, an advanced treatise* vol 7, Academic Press, 1972
25. Gent A. N., *Science and technology of rubber*, p419, Academic Press, 1978
26. Eirich F. R., Smith T.L., *Fracture, an advanced treatise* vol 7, p. 612, Academic Press, 1972
27. Nait-Abdelaziz, M., Zairi, F., Qu, Z., Hamdi, A., Nait-Hocine, N., J integral as a fracture criterion of rubber-like materials using the intrinsic defect concept, *Mechanics of Materials*, 53(0), p. 80-90, 2012
28. Halpin J.C., Molecular view of fracture in amorphous elastomers. *Rubber Chemistry and Technology*, 38(5), p. 1007-1038, 1965
29. Bueche, F., The tensile strength of elastomers according to current theories. *Rubber Chemistry and Technology*, 32(5), p. 1269-1285, 1959
30. Lake G.J., Fatigue and fracture of elastomers, *Rubber chemistry and technology* 68, N°3, p. 435-460, 1995

31. Tsunoda K., Busfield J. J. C., Davies K. L., Thomas A. G., Effect of material variables on the tear behavior of a non-crystallizing elastomer, *Journal of material science* vol. 35, p. 5187-5198, 2000
32. Cho K., Jang W. J., Lee D., Chun H., Chang Y.W, Fatigue crack growth of elastomers in the swollen state, *Polymer* vol. 41, p. 179-183, 2000
33. Mullins L., *Inst. Rubb. Ind. Trans.*, 35, 213, 1959
34. Lake, G. J., Lindley P.B., Thomas A.G., *Proc. Int. conf. fracture*, 2<sup>nd</sup>, Brighton, Chapman and Hall, 1969
35. Martinon, P., *Caractéristiques des élastomères*, in *Techniques de l'Ingénieur*. 1998
36. Chou H-W., Huang J.S, Lin S-T., *Effects of thermal aging on fatigue of carbon black-reinforced EPDM rubber*, Wiley Interscience, 2006
37. Roche N., Perier L., Influence of elastomers formulation on fatigue crack growth properties, *Procedia engineering* vol. 66, p. 705-712, 2013
38. Kramer O., Ferry J.D., *Science and technology of rubber*, Edited by Eirich F.R., Academic Pressn Inc., Chapitre 5, p. 200-201, 1978
39. Mullins L., Tobin N.R., Theoretical model for the elastic behaviour of filler-reinforced vulcanized rubbers. *Rubber Chemistry and Technology*, 30(2), p. 555-571, 1957
40. Roland, C.M., Smith, C. R., *Defect Accumulation in Rubber*. *Rubber Chemistry and Technology*, 58(4), p. 806-81, 1985
41. Choi I.S., Roland C. M., Intrinsic defects and the failure properties of cis-1,4-polyisoprenes. *Rubber Chemistry and Technology*, 69(4), p. 591-599, 1996
42. Audouin L., Colin X., Fayolle B., Richaud E., Verdu J., *Polymères en ambiance nucléaire : Comportement à long terme*, Lavoisier, 2012
43. Mark J., *Physical properties of polymers handbook*, 2007
44. Mzabi S., *Caractérisations et analyses des mécanismes de fracture en fatigue des élastomères chargés*, Thèse, 2010
45. Le Gac P.Y, Broudin M., Roux G., Verdu J., Davies P., Role of strain induces crystallization and oxidative crosslinking in fracture properties of rubbers, *Polymer* vol. 55, p. 2535-2542, 2014
46. Llorente MA., Andradý AL., Mark JE., *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 19(4): 621-30, 1981
47. Guth E., Gold O., *On the Hydrodynamical Theory of the Viscosity of Suspension*, *Phys. 53 Rev.*, 1938
48. Kerner E.H., *The elastic and thermoelastic properties of composite media*, *Proc. Phys. Soc. A69*, 808-813, 1956
49. Pushkareva R, Kalinichenko E, Lytovchenko A, Pushkarev A, Kadochnikov V, Plastynina M, *Applied Clay Science*, 21, 117-123, 2002
50. Yang X, Sun Z, Wang D, Forsling W. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 308, 395-404, 2007
51. Kogure T. Dehydration sequence of gibbsite by electron-beam irradiation in a TEM, *Journal of American Ceramic Society*, 82, 716-720, 1999
52. Cristiano A., Marcellan A., Keestra B. J., Steeman P., and Creton C., *Fracture of Model Polyurethane Elastomeric Networks*, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 49(5), p. 355-367, 2011
53. Ahagon A., Gent A. N., *Threshold fracture energies for elastomers*, *Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition* 13, 1903-1911, 1975
54. Bhowmick A. K., Gent A. N., Pulford C. T. R, *Tear Strength of elastomers under threshold conditions*, *Rubber Chemistry and Technology*, 56, 226-232, 1983

55. Lake G. J., Thomas A. G., Strength of highly elastic materials, Proceedings of the royal society of London series, Mathematical and physical sciences, 300(1460), 1967

---

## CONCLUSION

---

Le vieillissement thermique des matériaux modèles de l'étude entraîne une oxydation de la matrice EPDM, qui a pour conséquence un phénomène de scission de chaînes, se traduisant par une dégradation du réseau et des interactions charges-matrice, et par la formation d'une partie soluble non négligeable.

La caractérisation expérimentale a pu montrer qu'au cours du vieillissement la densité de chaînes actives du réseau diminue, entraînant une perte de raideur, aux grandes et petites déformations, ainsi qu'une diminution de sa capacité dissipative lorsqu'il est soumis à de grandes elongations. De plus il semblerait que la dégradation, non uniforme, entraîne la formation de défauts et d'hétérogénéités de structure dans le réseau, pouvant être à l'origine de concentrations de contraintes. Ceci ajouté à la perte de résistance à la propagation de défauts (i.e. fissure), conduit à une diminution de la capacité d'extensibilité du matériau (i.e. déformation à la rupture en traction).

En outre, le vieillissement thermique entraîne un affaiblissement des interactions charges-matrice, ce qui contribue à la diminution de la capacité dissipative, de la résistance à la fissuration et de la raideur. Cette dégradation des interphases charges-matrice conduit à ce que la diminution de la résistance à la traction au cours du vieillissement soit plus importante dans les mélanges chargés.

Enfin les chaînes rompues et devenues libres, portant les produits d'oxydation, s'accumulent et conduisent à une forte augmentation de la partie soluble du matériau. Ceci a pour conséquence de diluer le réseau, en diminuant la concentration de chaînes actives par volume de matière. Cette diminution de la densité de réticulation, s'ajoutant à celle ayant pour origine la rupture des chaînes actives, contribue à la perte de raideur et à atténuer la diminution de la déformation à la rupture. De plus les frottements induits par les chaînes libres entraînent une augmentation de la dissipation aux faibles déformations.

Toutefois cette caractérisation ne permet pas de rendre compte de l'ensemble des modifications qui peuvent s'opérer dans les mélanges au cours du vieillissement : Des études supplémentaires seraient nécessaires pour affiner la connaissance de la morphologie du réseau et son évolution, comprenant la distribution des longueurs de chaînes, la répartition des nœuds de réticulation, la présence d'hétérogénéités dans la structure, les interactions entre les charges et la matrice, ainsi que l'interphase qui les lie.

Cette étude aura permis de montrer que la quantité de fraction soluble peut être un paramètre représentatif du niveau de dégradation du matériau, pouvant se substituer de manière pertinente à la durée passée en étuve, afin d'évaluer le vieillissement de matériaux modèles ayant des cinétiques d'oxydation différentes (de par la présence d'antioxydant, ou bien provenant de différences de composition par exemples). La Figure 188 illustre cela, en représentant l'évolution du module de traction du mélange 100 ATH en fonction de la durée de vieillissement (à gauche) et de la quantité de fraction soluble (à droite), et la Figure 189 représente l'évolution de la vitesse de fissuration du mélange 100 ATH, à iso G appliqué, en fonction de la durée de vieillissement (à gauche) et de la quantité de fraction soluble (à droite).

Ce constat offre la perspective de pouvoir effectuer des contrôles de l'état de dégradation des isolants de câbles, à partir d'une mesure non destructive nécessitant seulement des micro-prélèvements et une méthode d'analyse simple.

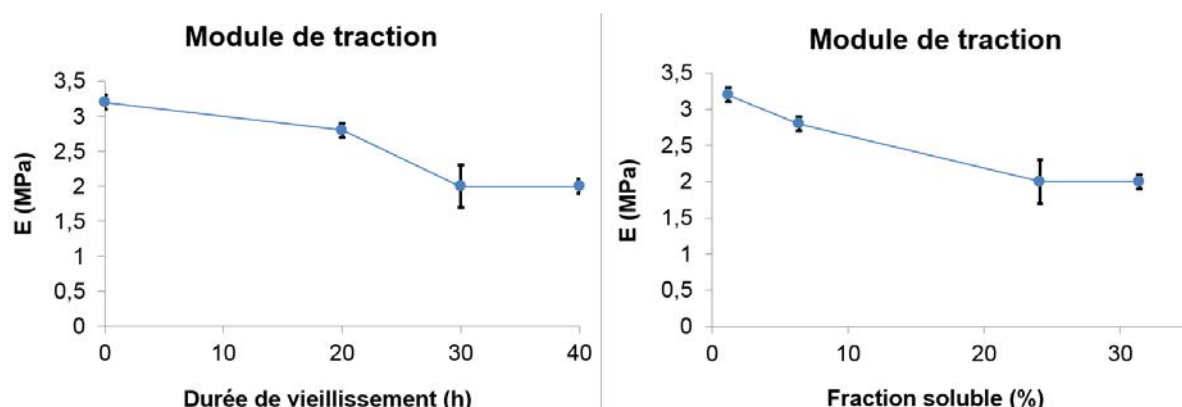


Figure 188 – Evolution du module de traction du mélange 100 ATH, en fonction de la durée de vieillissement (à gauche) et de la quantité de fraction soluble (à droite)

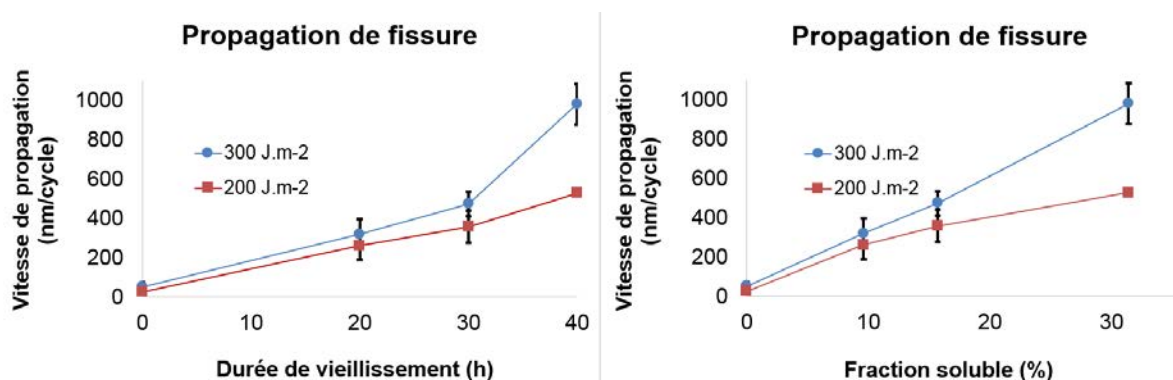


Figure 189 – Evolution de la vitesse de propagation de fissure par cycle du mélange 100 ATH en fonction de la durée de vieillissement (à gauche) et de la quantité de fraction soluble (à droite) – Pour un taux de restitution d'énergie de 200 J.m<sup>-2</sup> (rouge) et 300 J.m<sup>-2</sup> (bleu)

Enfin les résultats de cette étude proposent l'utilisation de l'énergie à la rupture en traction comme alternative à la déformation à la rupture, en tant que paramètre définissant le critère de fin de vie des câbles : De par le fait que le calcul de sa valeur comprend l'ensemble des données des courbes de traction, l'évolution de l'énergie de rupture au cours du vieillissement semble plus représentative de l'état de dégradation des matériaux que l'allongement à la rupture seul, dont les variations sont délicates à interpréter compte tenu des nombreux facteurs pouvant l'influencer.

La Figure 190 confronte l'évolution de l'énergie de rupture et de la déformation à la rupture du mélange 100 ATH, en fonction de la durée de vieillissement.

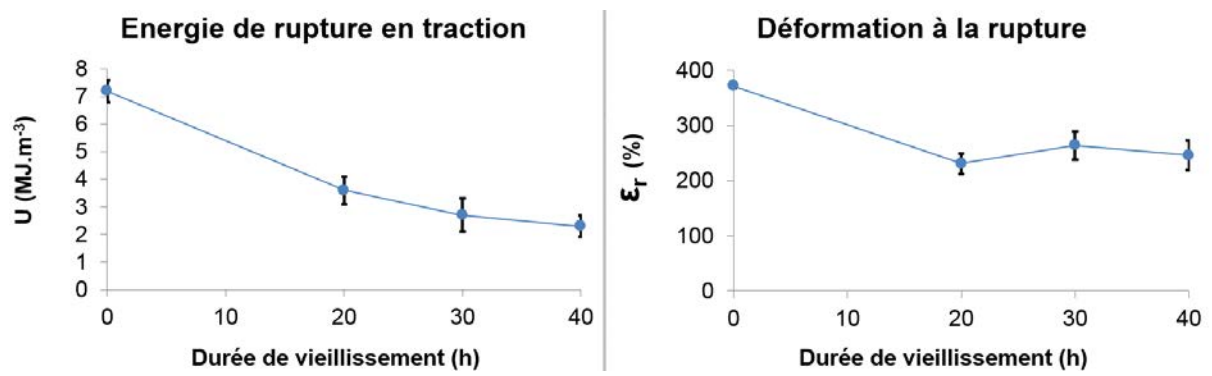


Figure 190 – Evolution de l'énergie de rupture du mélange 100 ATH en fonction de la durée de vieillissement (à gauche) Evolution de la déformation à la rupture du mélange 100 ATH en fonction de la durée de vieillissement (à droite)

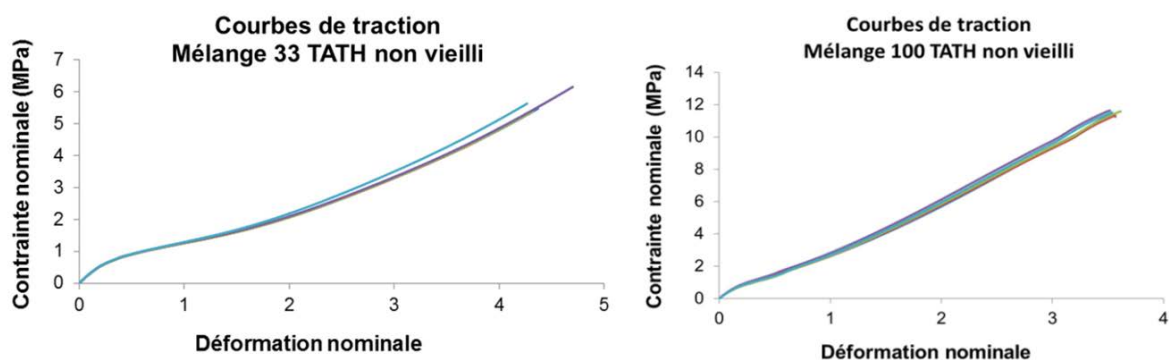
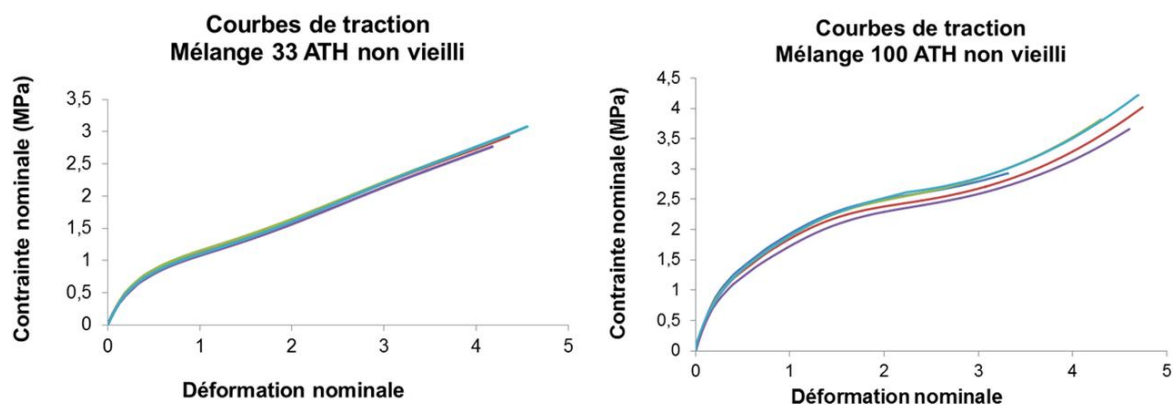
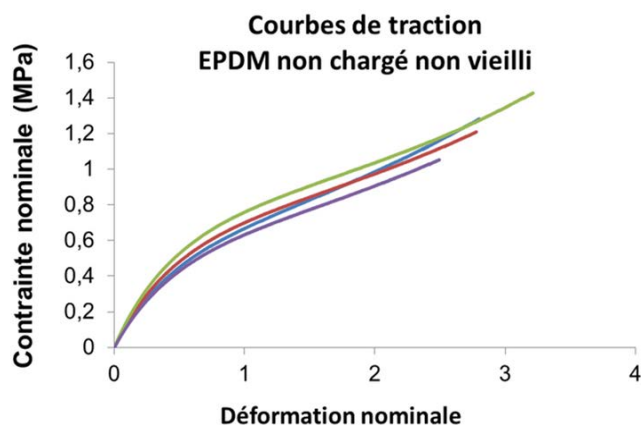
---

# ANNEXES

---

## 1. Annexe du chapitre II – Répétabilité des essais

---





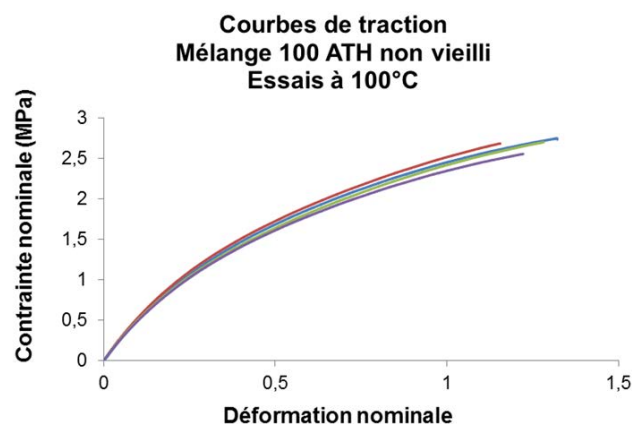


Figure 194 – Courbes de traction, effectué à 100°C, du mélange 100 ATH non vieilli

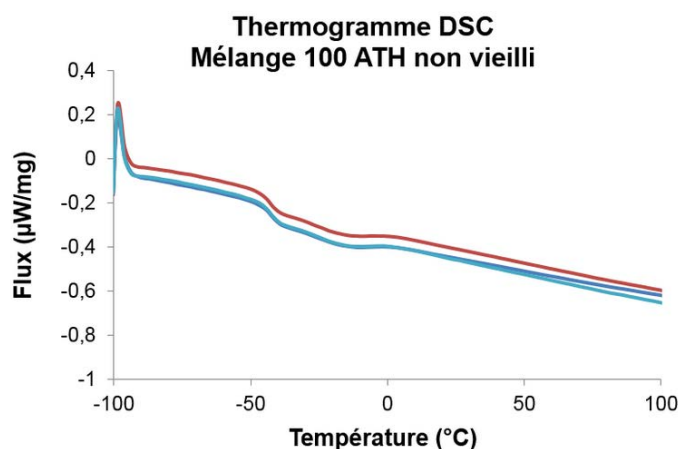


Figure 195 – Thermogramme DSC du mélange 100 ATH non vieilli

## 2. Annexe du chapitre III

---

### 2.1 Contrôle de l'uniformité de l'oxydation

#### 2.1.1 Uniformité surfacique

Une des conditions de validité du vieillissement est l'uniformité de l'oxydation et sa répétabilité, dont le contrôle s'effectue en mesurant et comparant l'absorbance des carbonyles en différents points d'une même éprouvette pour l'uniformité, et l'absorbance des carbonyles de plusieurs éprouvettes pour la répétabilité.

L'uniformité de l'oxydation a été vérifiée en effectuant cinq mesures de spectroscopie infrarouge sur une éprouvette haltère vieillie 40h à 130°C (Figure 196): le niveau d'absorbance des carbonyles étant quasiment identique dans ces cinq zones, il a été alors supposé que l'oxydation était uniforme sur toute la surface de l'éprouvette. De plus une mesure sur chacune des deux faces ont permis de contrôler que la surface exposée au souffle de la ventilation s'oxydait autant que la surface dirigée vers la porte de l'étuve (Figure 197).

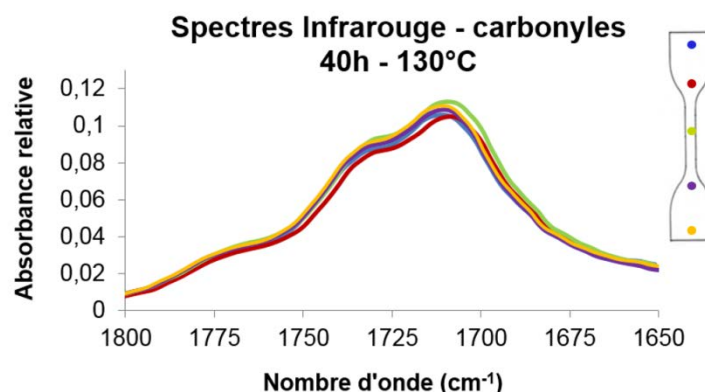


Figure 196 - Spectres infrarouge des espèces carbonyles mesurés en cinq zones surfaciques d'une éprouvette de traction

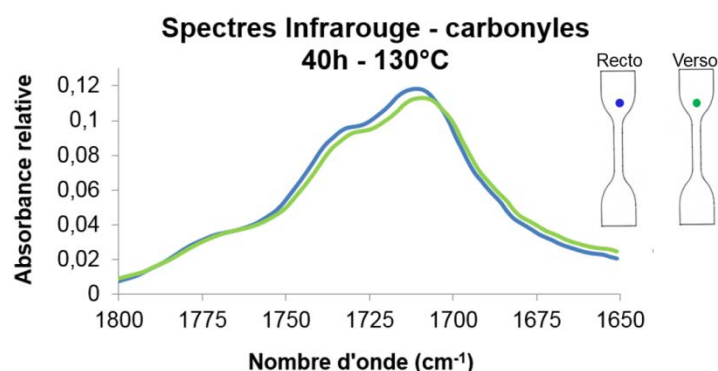


Figure 197 - Spectres infrarouge des espèces carbonyles mesurés au recto et au verso d'une même éprouvette de traction

La répétabilité de l'oxydation a été vérifiée en effectuant une mesure de spectroscopie infrarouge sur plusieurs éprouvettes haltères vieilles simultanément dans la même étuve (Figure 198), et appartenant à deux séries de vieillissement différentes (Figure 199): le niveau d'absorbance des carbonyles est quasiment identique sur chacune des éprouvettes.

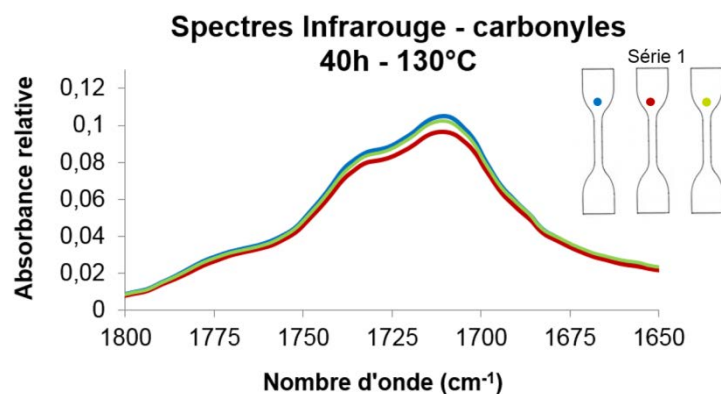
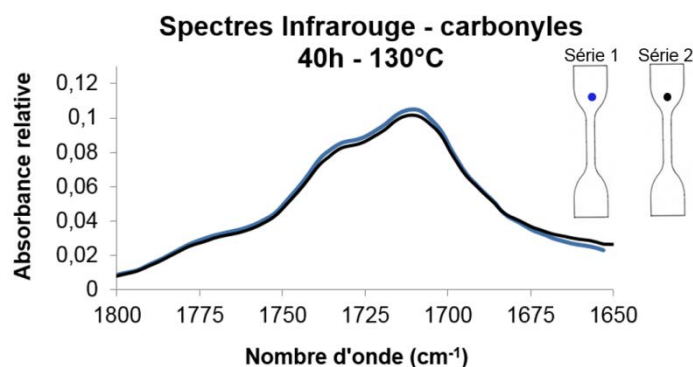


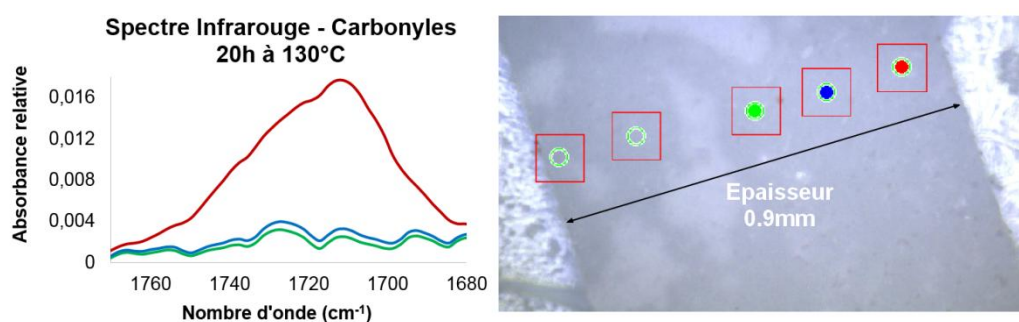
Figure 198 - Spectres infrarouge des espèces carbonyles mesurés sur la tête de chacune des éprouvettes vieilles simultanément dans la même étuve



**Figure 199 - Spectres infrarouge des espèces carbonyles mesurés sur la tête d'éprouvettes appartenant à deux séries de vieillissement différentes**

### 2.1.2 Oxydation dans l'épaisseur

Des mesures réalisées au microscope infrarouge dans l'épaisseur des échantillons ont montrées que l'oxydation n'est pas uniforme : un fort gradient de l'absorbance des espèces carbonyles a été mesuré à travers l'épaisseur (Figure 200).



**Figure 200 - Spectres infrarouge des espèces carbonyles mesurés le long de la demi-épaisseur d'une éprouvette de traction vieillie 20h à 130°C : la mesure en rouge étant proche de la surface et la mesure verte proche du centre de l'échantillon**

Ces résultats laissent supposer que l'oxydation est presque exclusivement localisée dans une couche qui s'étend de la surface de l'échantillon à environ 0.15 mm dans l'épaisseur du matériau, sur chacune des faces de l'échantillon.

La présence d'un tel gradient d'oxydation n'est pas rédhibitoire pour cette étude, car cela en fait un matériau plus proche de l'application industrielle, à savoir un isolant de 2mm d'épaisseur, que d'un matériau modèle oxydé uniformément, dont l'interprétation des résultats de caractérisation aurait été certes plus aisée car l'hétérogénéité d'oxydation est un paramètre supplémentaire à considérer.

## 2.2 Répétabilité des essais

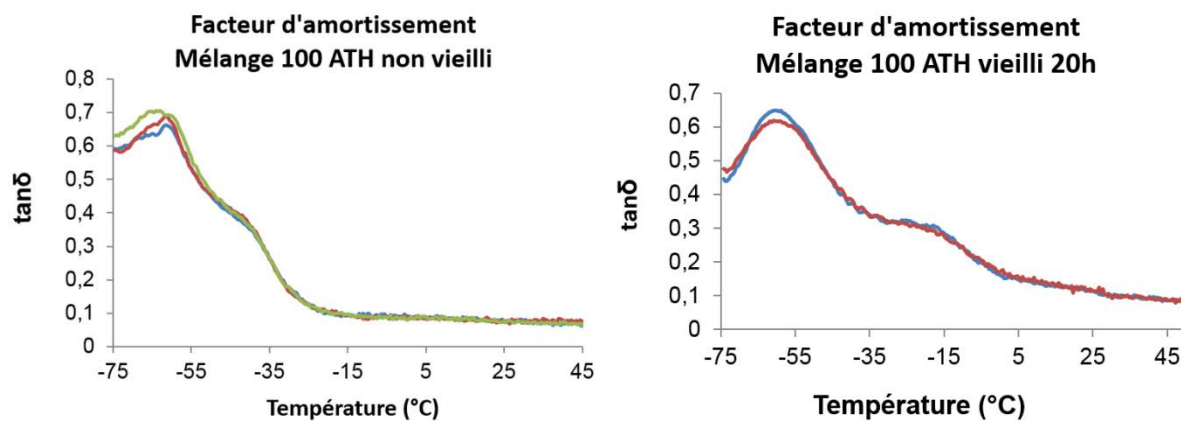


Figure 201 – Facteur d’amortissement du mélange 100 ATH non vieilli (à gauche) et vieilli 20h (à droite)

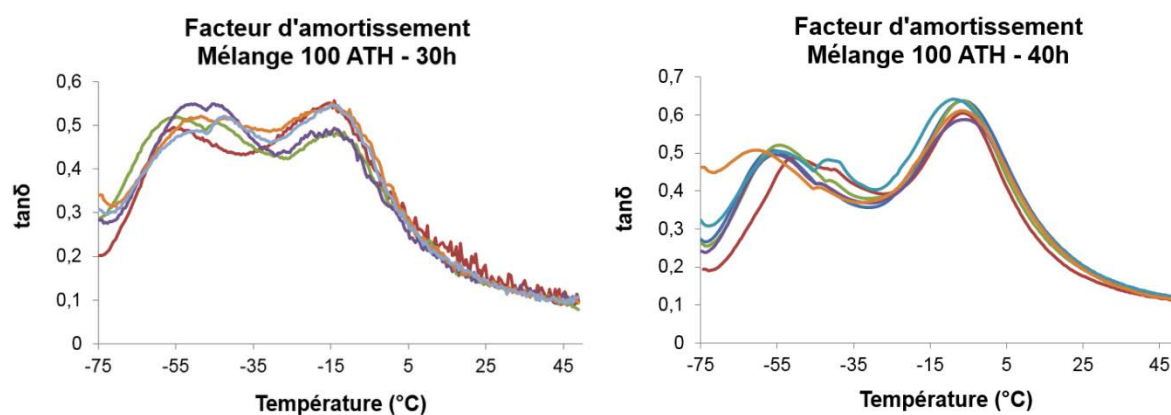


Figure 202 – Facteur d’amortissement du mélange 100 ATH 30h (à gauche) et vieilli 40h (à droite)

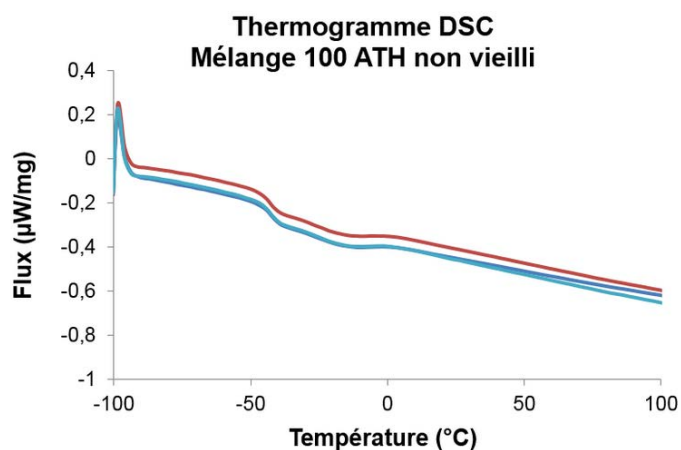


Figure 203 – Thermogramme DSC du mélange 100 ATH non vieilli

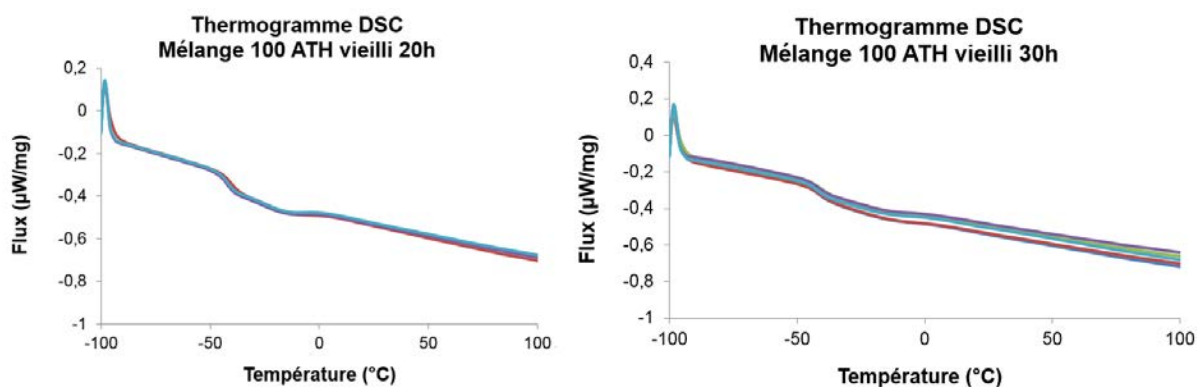


Figure 204 – Thermogramme DSC du mélange 100 ATH vieilli 20h (à gauche) et vieilli 30h (à droite)

### 3. Annexe du chapitre IV – Répétabilité des essais

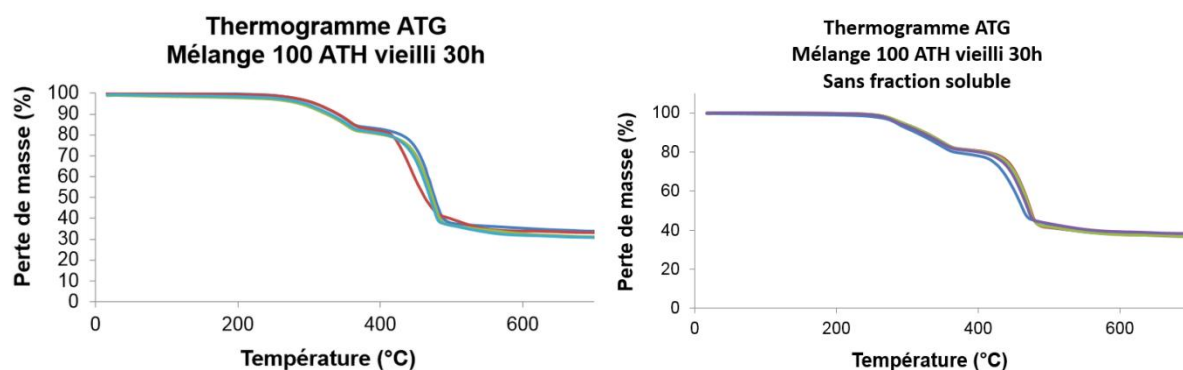


Figure 205 – Thermogramme ATG du mélange 100 ATH vieilli 30h – Echantillon avec fraction soluble (à gauche) – Echantillon sans fraction soluble (à droite)

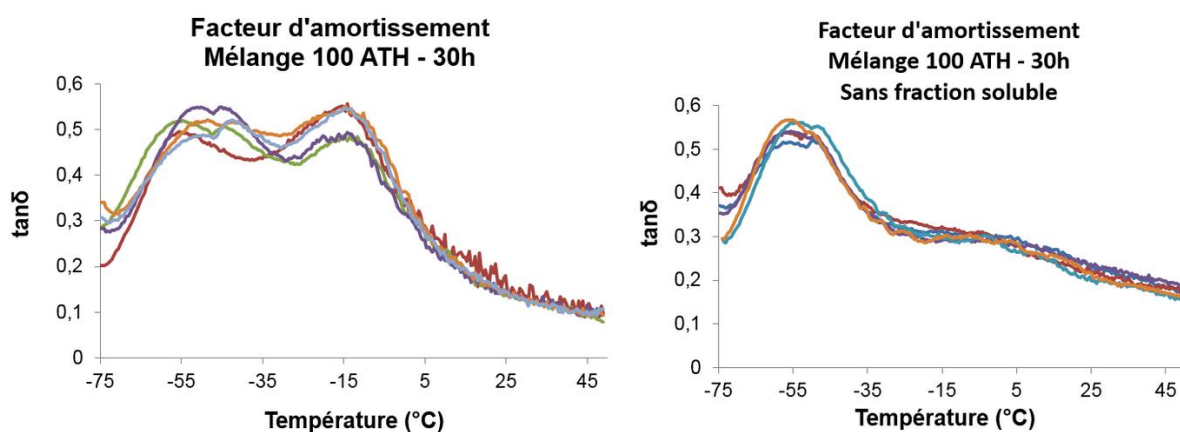


Figure 206 – Facteur d'amortissement du mélange 100 ATH vieilli 30h – Echantillon avec fraction soluble (à gauche) – Echantillon sans fraction soluble (à droite)

## 4. Annexe du chapitre V

### 4.1 Effet de la température de vieillissement sur la résistance à la traction du mélange 100 ATH

Afin d'évaluer l'effet de la température de vieillissement sur le mécanisme de dégradation du mélange 100 ATH, des essais de traction monotones ont été réalisés sur des éprouvettes ayant été vieillis à 110°C durant 100h, 150h et 200h, ainsi qu'à 90°C durant 600h et 900h. Ces essais ont permis de comparer l'évolution au cours du vieillissement du module de traction, de la déformation à la rupture, de la contrainte à la rupture et de l'énergie de rupture en fonction de la température de vieillissement :

Le module de traction décroît au cours du vieillissement pour les trois températures (Figure 207) : Cette diminution de la raideur du mélange montre que la température de vieillissement n'influence pas la prédominance du phénomène de scission de chaînes sur la réticulation.

Comme il a été mesuré à 130°C entre 30h et 40h, le module de traction reste quasiment constant entre 600h et 900h à 90°C. Les hypothèses et interprétations faites précédemment à ce sujet s'appliquent pour les deux températures.

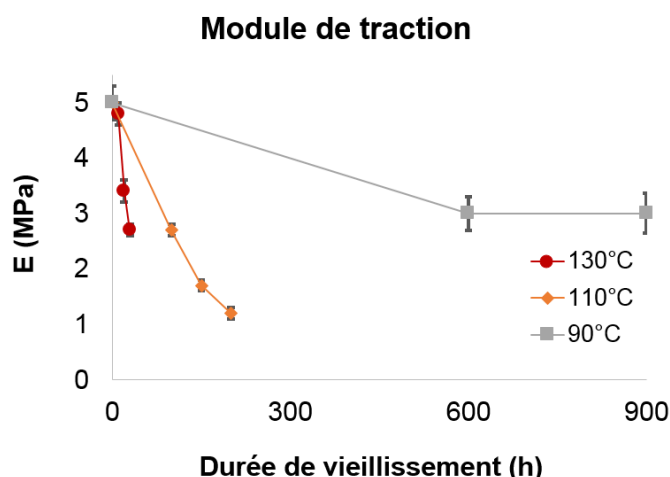


Figure 207 - Evolution en fonction de la durée de vieillissement du module de traction du mélange 100 ATH vieillis à 130°C, 110°C et 90°C

La déformation à la rupture décroît au cours du vieillissement, et suit une évolution similaire pour les trois températures (Figure 208) : Sa diminution se fait principalement dans les premiers temps du vieillissement, puis sa décroissance ralentit fortement au temps plus longs, voire devient nulle.

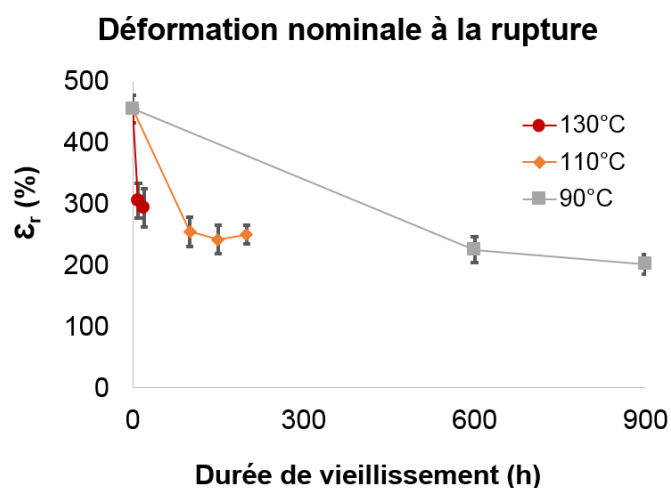


Figure 208 - Evolution en fonction de la durée de vieillissement de la déformation nominale à la rupture du mélange 100 ATH vieillis à 130°C, 110°C et 90°C

La contrainte à la rupture décroît au cours du vieillissement pour les trois températures (Figure 209). Sa diminution semble plus faible à 90°C. La réalisation de vieillissements plus longs à 90°C aurait été nécessaire pour évaluer l'évolution de cette tendance.

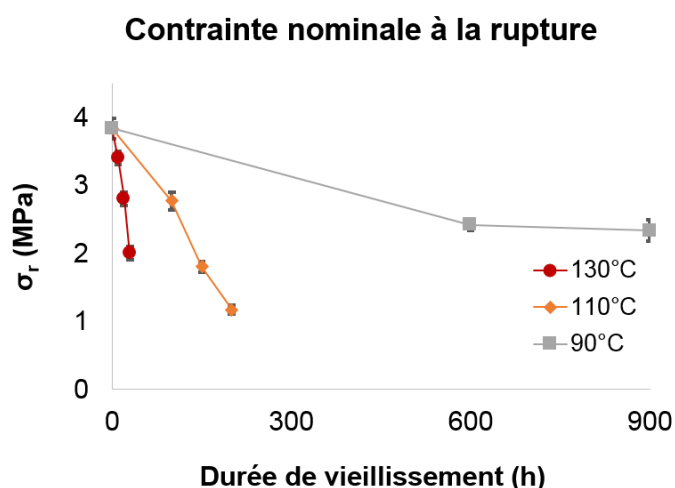


Figure 209 - Evolution en fonction de la durée de vieillissement de la contrainte nominale à la rupture du mélange 100 ATH vieillis à 130°C, 110°C et 90°C

L'énergie de rupture décroît au cours du vieillissement pour les trois températures de manière similaire (Figure 210).

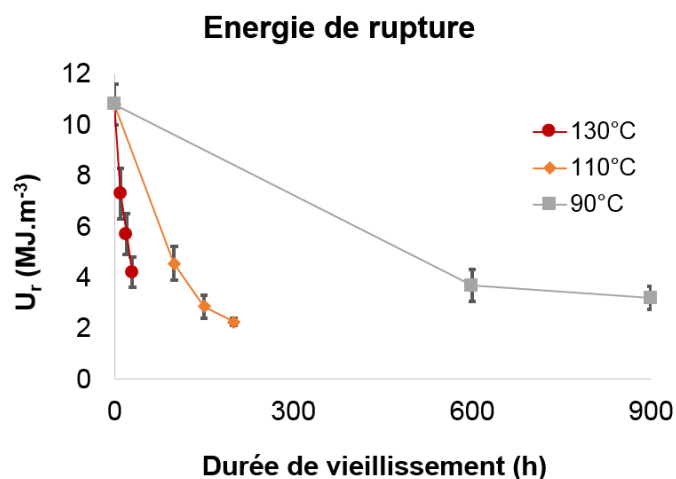


Figure 210 - Evolution en fonction de la durée de vieillissement de la déformation nominale à la rupture du mélange 100 ATH vieillis à 130°C, 110°C et 90°C

Ces comparaisons permettent de vérifier que l'évolution de ces trois propriétés de rupture n'est pas spécifique à un vieillissement accéléré effectué à 130°C. Ceci apporte une validation relative de la possibilité de réaliser des vieillissements accélérés à une température aussi élevée que 130°C et durant des temps courts, du moins en comparaison de températures considérées ici.

## 4.2 Répétabilité des essais

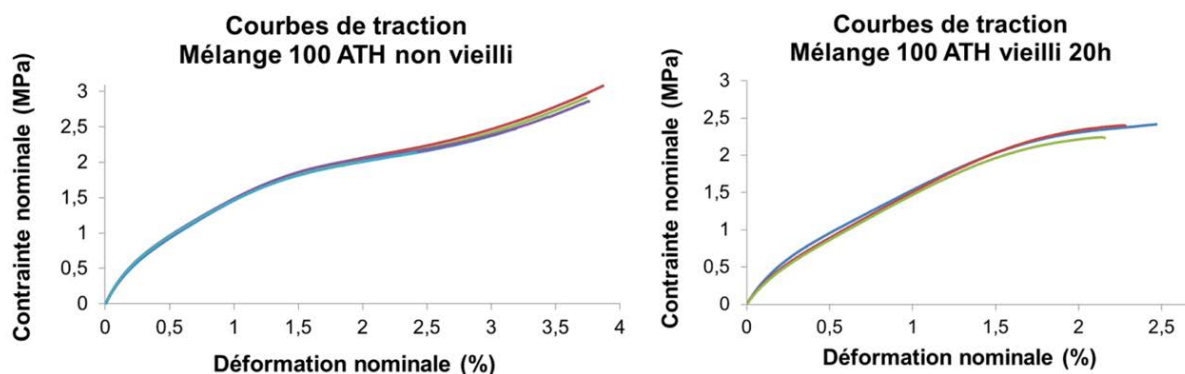


Figure 211 – Courbes de traction du mélange 100 ATH non vieilli (à gauche) et vieilli 20h (à droite)



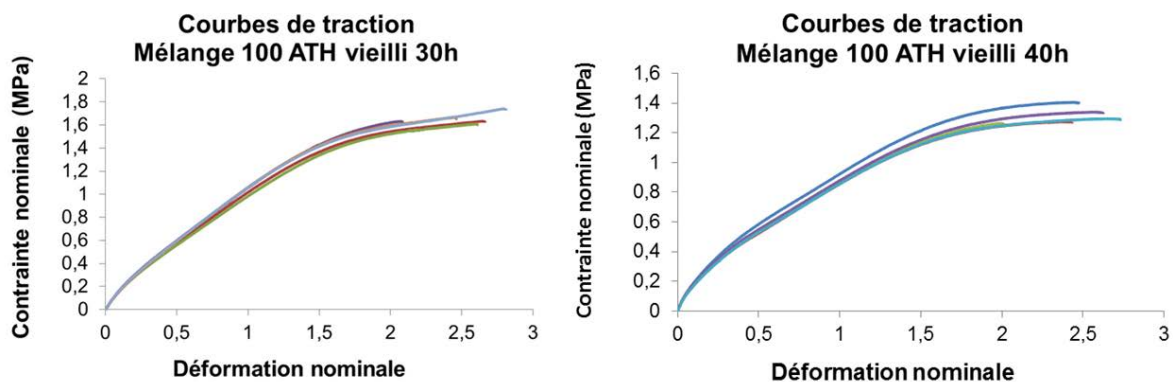


Figure 212 – Courbes de traction du mélange 100 ATH vieilli 30h (à gauche) et vieilli 40h (à droite)

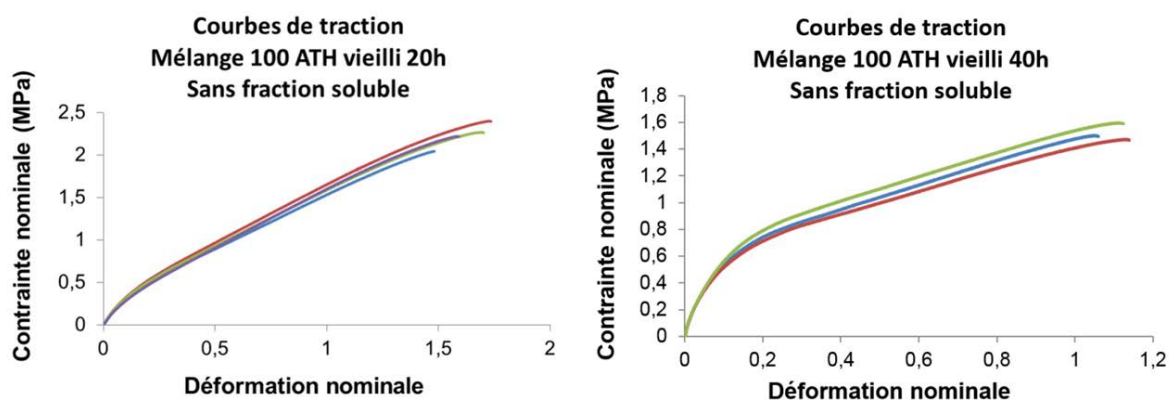


Figure 213 – Courbes de traction du mélange 100 ATH sans fraction soluble vieilli 20h (à gauche) et vieilli 40h (à droite)

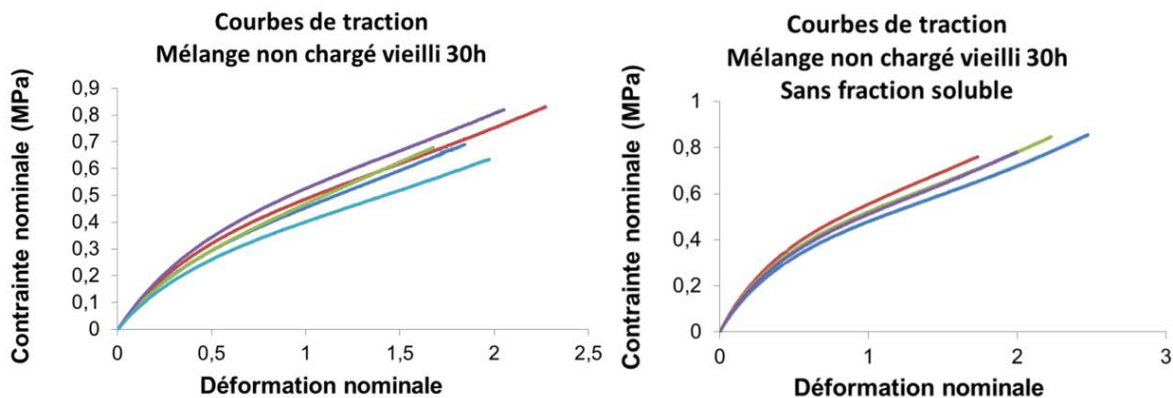


Figure 214 – Courbes de traction du mélange non chargé vieilli 30h - Avec fraction soluble (à gauche) et sans fraction soluble (à droite)